



**Dina Manuela
Gonçalves Martins**

**Avaliação da degradação da biomassa de arbustos
da floresta**



**Dina Manuela
Gonçalves Martins**

**Avaliação da degradação da biomassa de arbustos
da floresta**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Prof.^a. Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora auxiliar do Departamento de Ambiente e ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Prof. Doutor José Figueiredo da Silva, Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico o presente trabalho ao meu avô Augusto

O júri

Presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora. Etelvina Maria de Almeida Paula Figueira

Professor Auxiliar do departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

Professora Doutora. Ana Paula Duarte Gomes (orientadora)

Professor Auxiliar do departamento de Ambiente ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva (coorientador)

Professor Auxiliar do departamento de Ambiente ordenamento da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

A realização da presente dissertação só foi possível com a colaboração de pessoas que foram de extrema importância ao longo da execução do trabalho e de todo o meu percurso académico. Deste modo, apresento os meus sinceros agradecimentos.

À minha orientadora Prof^a. Doutora Ana Paula Duarte Gomes e ao Prof. Doutor José Figueiredo da Silva pelo apoio incondicional dedicação, paciência e partilha de conhecimentos ao longo de todo o trabalho de campo e laboratorial, assim como na disponibilidade que apresentaram, sugestões e críticas levantadas ao longo da redação do texto da dissertação. Um muito obrigado.

À Elisabete Rodrigues à Doutora Diana Patoilo e ao Nuno que sempre se mostraram disponíveis para ajudar em tudo.

Aos meus amigos Joana, João, cláudio e Pedro por todo o apoio e por todos os momentos inesquecíveis que proporcionaram. Obrigado por terem estado sempre presentes e por serem fantásticos.

Aos meus amigos de Viseu que sempre me apoiaram em todos os momentos. Em especial à Patrícia que sempre se mostrou disponível para tudo.

Aos meus pais por todo o apoio, educação carinho e paciência que sempre manifestaram comigo. Sem eles este momento não seria possível. Ao meu irmão por ser tão fantástico e companheiro.

A toda a minha família em especial à minha avó e madrinha pela preocupação, apoio e carinho demonstrado.

Por último quero agradecer ao meu namorado, amigo e companheiro pelo apoio, amizade em todos os momentos em especial nos mais difíceis, obrigado pelo apoio incondicional.

A todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse possível, um muito Obrigado.

Palavras-chave

Degradação da Biomassa, Lenhina, Celulose, Hemicelulose, Métodos Analíticos, Biomassa florestal

Resumo

É do conhecimento geral que Portugal possui uma grande parte do território ocupado por floresta, o que deve ser tido em conta uma vez que pode trazer benefícios a nível sócio-económicos, na medida em que podemos considerar a biomassa florestal com um recurso como grandes potencialidades.

O presente trabalho de investigação tem como principal objetivo a análise do processo de degradação de biomassa de sub-coberto vegetal recolhido na floresta, percebendo a influência de diferentes condições do processo de degradação da biomassa com vista a obter um composto com potencialidade como condicionador de solo e com valorização energética.

Foram então constituídos três compostores contendo biomassa destrozada, os quais foram sujeitos a condições diferentes, possuindo características diferentes. Ao longo do tempo foram recolhidas amostras para proceder às análises necessárias em laboratório e a monitorização de parâmetros físicos (temperatura e CO_2) nos compostores.

Através das análises efetuadas às amostras de biomassa, verificou-se que o processo de degradação de biomassa foi influenciado pelas condições em que ocorreu, essencialmente pelas condições climáticas a que esteve sujeito, mas também pela interação com o solo.

Ocorreu degradação da biomassa evidenciada pela diminuição de sólidos voláteis, bem como, dos componentes celulósicos. Os métodos enzimáticos podem vir a ser aplicados na quantificação de lenhina, celulose e hemicelulose, revelando-se vantajosos em relação aos químicos, no entanto necessitam ser mais trabalhados na sua aplicação.

Constatou-se que a exposição à pluviosidade remove os elementos solúveis, cálcio, magnésio, sódio e potássio. O cálcio e o magnésio embora se encontram em menor concentração, são os que são removidos em maior extensão por lixiviação.

Relativamente ao poder calorífico observou-se que este não se alterou significativamente.

A biomassa degradada apresentou-se estabilizada e quando aplicada no solo, não revelou efeitos inibitórios no crescimento de plantas.

Finalmente, constatou-se que as condições de degradação da biomassa - exposição às condições climáticas (de Outono, Inverno e Primavera) e contacto com o solo, são as que globalmente se apresentam mais vantajosas para a preparação da biomassa do sub-coberto vegetal, para ser utilizada como condicionador de solos ou como combustível.

Keywords

Biomass Degradation, Lignin, Cellulose, Hemicellulose, Analytical Methods, Forest Biomass

Abstract

As it is widely known, a large portion of Portugal's territory is occupied, which must be taken into account because of its social and economical possible benefits, as we may consider forest biomass a high potential resource.

The main objective of this research work is the analysis of the biomass degradation process of vegetal understory collected from the forest, understanding the effect of different conditions over the biomass degradation process, in order to achieve a compound capable of conditioning the soil and energetic appreciation.

Three compounds containing shattered biomass were created, which were subject to different conditions, with different properties. Throughout the experiment period samples were collected, to make the required laboratory analysis, and the composters were monitored for physical parameters (temperature and CO₂).

Through the study of the biomass samples it was possible to know that the biomass degradation process was affected by the conditions it runs in, essentially by both weather conditions it was subject to and the interaction with the soil.

There was a biomass degradation, which was shown by the diminishing of the volatile solids, as well as the cellulosic components. The enzymatic methods may be applied to the quantification of lignin, cellulose and hemicellulose, showing their advantages relatively to their chemical counterparts, despite needing more work on their application.

Exposure to rainfall was found to remove the soluble elements, calcium, sodium and potassium. Although calcium and magnesium had lower concentrations, they were the most extensively removed by leaching.

Regarding the calorific power, it was observed that no significant changes occurred.

The degraded biomass was stabilized, and when applied on the soil it did not show any inhibitory effects in plants' growth.

Finally, it was concluded that the biomass degradation conditions – exposure to weather conditions (Autumn, Winter and Spring) and contact with the soil – are the most globally favorable ones for the preparation of the biomass of the vegetal understorey, to be used as a soil conditioner or as fuel.

Índice

ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VII
NOMENCLATURA.....	IX
NOMENCLATURA QUÍMICA	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 ESTRUTURA DA TESE	3
2 BIOMASSA FLORESTAL	5
2.1 SITUAÇÃO DA BIOMASSA EM PORTUGAL E NA UNIÃO EUROPEIA.....	6
2.1.1 <i>Biomassa florestal na política nacional e europeia</i>	7
2.1.2 <i>Produção de biomassa em Portugal</i>	7
2.1.3 <i>Potencialidades da biomassa</i>	8
2.1.4 <i>Valorização energética da biomassa</i>	9
2.1.1 <i>Valorização como condicionador de solos</i>	10
3 PROPRIEDADES DA BIOMASSA	13
3.1 BIODEGRADABILIDADE	13
3.2 COMPONENTES DA BIOMASSA	13
3.2.1 <i>Celulose</i>	14
3.2.2 <i>Lenhina</i>	15
3.2.3 <i>Hemicelulose</i>	16
3.2.4 <i>Extratáveis</i>	17
4 DEGRADAÇÃO DA BIOMASSA.....	19
4.1 CONDIÇÕES DE INFLUÊNCIA NA EVOLUÇÃO DA COMPOSTAGEM.....	21
4.1.1 <i>Variáveis operacionais de controlo</i>	21
4.2 EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO	25
5 MÉTODOS ANALÍTICOS	29
5.1 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.....	29
5.2 MÉTODOS NÃO GRAVIMÉTRICOS	31
5.3 MÉTODOS ENZIMÁTICOS	32
6 METODOLOGIA DE TRABALHO	35
ii) ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM LABORATÓRIO.....	35
6.1 METODOLOGIA DE CAMPO.....	35

6.1.1	<i>Constituição dos compostores</i>	36
6.1.2	<i>Monitorização dos compostores</i>	38
6.1.3	<i>Metodologia de Amostragem</i>	40
6.1.1	<i>Metodologia de identificação das amostras</i>	43
6.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM LABORATÓRIO	44
6.2.1	<i>Determinação do peso seco ao ar</i>	45
6.2.2	<i>Determinação do teor de humidade a 105°C</i>	46
6.2.3	<i>Determinação do teor de cinzas a 550°C</i>	48
6.2.4	<i>Fibras</i>	51
6.2.5	<i>Elementos solúveis da biomassa</i>	54
6.2.6	<i>Azoto kjeldahl</i>	55
6.2.7	<i>Poder calorífico</i>	55
6.2.8	<i>Índice de respiração dinâmica</i>	56
6.2.9	<i>Teste de fitotoxicidade com ensaio de vaso</i>	57
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
7.1	RESULTADOS DO TRABALHO DE CAMPO	59
7.1.1	<i>Análise dos parâmetros físicos monitorizados nos compostores</i>	59
7.2	RESULTADOS LABORATORIAIS DA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE BIOMASSA.....	69
7.2.1	<i>Evolução do teor de humidade e teor de cinzas</i>	69
7.2.2	<i>Fibras</i>	75
7.2.3	<i>Elementos solúveis</i>	82
7.2.4	<i>Azoto kjeldahl</i>	86
7.2.5	<i>Razão C/N</i>	87
7.2.6	<i>Poder Calorífico</i>	88
7.2.1	<i>Índice de respiração dinâmica</i>	89
7.2.2	<i>Teste de fitotoxicidade com ensaio de vaso</i>	91
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
8.1	CONCLUSÕES	94
8.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
9	BIBLIOGRAFIA	97
	ANEXO A	101
	ANEXO B	115

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1- RESÍDUOS DE BIOMASSA FLORESTAL	5
FIGURA 2.2- BIOMASSA FLORESTAL	5
FIGURA 2.3 - DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES MAIS ABUNDANTES EM PORTUGAL CONTINENTAL (DGRF, 2009)	6
FIGURA 3.1- ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE (NATURPLAS)	14
FIGURA 3.2 – ESTRUTURA QUÍMICA DA LENHINA (NATURPLAS)	15
FIGURA 3.3 – ESTRUTURA QUÍMICA DA HEMICELULOSE (HELMBERGER, 2009)	17
FIGURA 4.1- PROCESSO DE COMPOSTAGEM [ADAPTADO (TUOMELA, ET AL., 1999)]	20
FIGURA 4.2- VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E DE PH DO SUBSTRATO AO LONGO DO TEMPO DURANTE A COMPOSTAGEM (MATOS, 2008)	20
FIGURA 4.3 - ESTÁGIOS DA DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA [ADAPTADO (FILHO, ET AL., 2002)]	26
FIGURA 5.1 – ESQUEMA DAS ETAPAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DE FIBRA [ADAPTADO (SANTANA, ET AL., 2006)]	30
FIGURA 6.1- PILHA DE BIOMASSA RECOLHIDA NA FLORESTA	36
FIGURA 6.2- LOCAL ONDE FORAM CONSTITUÍDOS OS COMPOSTORES	36
FIGURA 6.3 – TRITURADOR DE RAMOS DE PODA HONDA GX2709 CV	36
FIGURA 6.4-COMPOSTOR 1	38
FIGURA 6.5 – COMPOSTOR 2	38
FIGURA 6.6 – COMPOSTOR 3	38
FIGURA 6.7- ESQUEMA DE MONITORIZAÇÃO MANUAL DA TEMPERATURA NOS VÁRIOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	39
FIGURA 6.8– ESQUEMA DA MONITORIZAÇÃO DA TEMPERATURA COM TERMOPAR FIXO	39
FIGURA 6.9 - ESQUEMA DA MONITORIZAÇÃO DO CO ₂ NO COMPOSTOR NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	40
FIGURA 6.10 - ESQUEMA DA MONITORIZAÇÃO DA ALTURA DA BIOMASSA NO COMPOSTOR	40
FIGURA 6.11- AMOSTRAGEM DOS COMPOSTORES	42
FIGURA 6.12 – QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA	43
FIGURA 6.13- MOINHO UTILIZADO NA MOAGEM DA BIOMASSA	46
FIGURA 6.14 - CALORÍMETRO CAL2K-ECO	56
FIGURA 7.1- VARIAÇÃO DA ALTURA DA BIOMASSA NOS COMPOSTORES	60
FIGURA 7.2 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO COMPOSTOR 1 DE ACORDO COM O ESQUEMA DA FIGURA 6.7.....	61
FIGURA 7.3 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NO COMPOSTOR 1 REFERENTE A MEDIÇÃO EM CONTÍNUO.....	63
FIGURA 7.4 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO COMPOSTOR 2 DE ACORDO COM O ESQUEMA DA FIGURA 6.7.....	64
FIGURA 7.5- EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NO COMPOSTOR 2 REFERENTE A MEDIÇÃO EM CONTÍNUO NO CENTRO	65
FIGURA 7.6 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO COMPOSTOR 3 DE ACORDO COM O ESQUEMA DA FIGURA 6.7.....	66
FIGURA 7.7 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NO COMPOSTOR 3 REFERENTE A MEDIÇÃO EM CONTÍNUO, NO CENTRO	67
FIGURA 7.8 - EVOLUÇÃO DO CO ₂ AO LONGO DE TEMPO E PRECIPITAÇÃO OCORRIDA	68
FIGURA 7.9-TEORES DE HUMIDADE E DE CINZAS PRESENTES NOS COMPOSTORES (C1,C2 E C3) NA AMOSTRAGEM FINAL (A _F C ₁ , A _F C ₂ , A _F C ₃ E A _F C ₄).....	71
FIGURA 7.10 – EVOLUÇÃO DOS TEORES DE HUMIDADE E DE CINZAS AO LONGO DO TEMPO NO COMPOSTOR 1 (MÉDIAS).....	72
FIGURA 7.11 - EVOLUÇÃO DOS TEORES DE HUMIDADE E DE CINZAS AO LONGO DO TEMPO NO COMPOSTOR 2.....	73
FIGURA 7.12 - EVOLUÇÃO DOS TEORES DE HUMIDADE E DE CINZAS AO LONGO DO TEMPO NO COMPOSTOR 2.....	74
FIGURA 7.13 – GRAU DE DEGRADAÇÃO GLOBAL DE CADA COMPOSTOR.....	75
FIGURA 7.14 – FRAÇÕES DE FIBRAS EXISTENTES NAS AMOSTRAS INICIAIS (A _i) E FINAIS (A _F C ₁ E A _F C ₄) DOS COMPOSTORES	77
FIGURA 7.15 – MATERIAL UTILIZADO NA INCUBAÇÃO DAS AMOSTRAS	79

FIGURA 7.16 – APLICAÇÃO DO MÉTODO ENZIMÁTICO	80
FIGURA 7.17 – RETAS DE CALIBRAÇÃO DE GLUCOSE E XILOSE PARA DETERMINAÇÃO DA CELULOSE E DA HEMICELULOSE.....	81
FIGURA 7.18 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ELEMENTOS SOLÚVEIS (CA, NA, K E MG)	82
FIGURA 7.19- VALORES DOS ELEMENTOS SOLÚVEIS DOS EXTRATOS AQUOSOS DAS AMOSTRAS RECOLHIDAS NOS COMPOSTORES	84
FIGURA 7.20- VALOR DO AZOTO KJELDAHL PARA AS AMOSTRAS INICIAIS E FINAIS.....	86
FIGURA 7.21- VALORES DE PCS EM BS PARA AS AMOSTRAS INICIAIS E FINAIS DE BIOMASSA	88
FIGURA 7.22- VALORES DE PCS EM BSSC PARA AS AMOSTRAS INICIAIS E FINAIS DE BIOMASSA	89
FIGURA 7.23 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA E CONSUMO DE OXIGÉNIO PARA O TESTE IRD COM O MATERIAL DOS COMPOSTORES (C1,C2 E C3)	90
FIGURA 7.24– RESULTADOS OBTIDOS NO ENSAIO DE VASO EFETUADO COM O COMPOSTOR RESULTANTE DA DEGRADAÇÃO DE BIOMASSA DOS COMPOSTORES	92
FIGURA B.1 – EVOLUÇÃO DE CO ₂ AO LONGO DO TEMPO NO COMPOSTOR 1	115
FIGURA B.2 – EVOLUÇÃO DO CO ₂ NO COMPOSTOR 1 E COMPOSTOR 2 AO LONGO DO TEMPO.....	116
FIGURA B.3 – PRECIPITAÇÃO OCORRIDA DURANTE O TEMPO DE OPERAÇÃO DOS COMPOSTORES	117

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1- PRODUÇÃO DE BIOMASSA FLORESTAL [ADAPTADO (INETI/ADENE, 2001)].....	9
TABELA 2.2- DISPONIBILIDADE POTENCIAL DA BIOMASSA FLORESTAL [ADAPTADO (INETI/ADENE, 2001)]	9
TABELA 2.3 - POTENCIAL DISPONÍVEL DE RESÍDUOS FLORESTAIS E DA TRANSFORMAÇÃO DA MADEIRA (ITM), PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA [ADAPTADO (INETI/ADENE, 2001)]	10
TABELA 6.1 - NOMENCLATURA PARA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA	43
TABELA 6.2- PARÂMETROS E MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.....	44
TABELA 6.3- DATAS DE AMOSTRAGEM DA BIOMASSA	45
TABELA 6.4 – CONSTITUIÇÃO DOS VASOS UTILIZADOS NO TESTE DE FITOTOXICIDADE – ENSAIO DE VASO	58
TABELA 7.1- TEMPOS DE OPERAÇÃO E RESPECTIVAS DATAS DAS EXPERIÊNCIAS DECORRIDAS NOS COMPOSTORES (C1,C2 E C3) ...	59
TABELA 7.2- MASSAS G FINAIS, SECAS DAS CAMADAS E SECAS TOTAIS, DOS COMPOSTORES	70
TABELA 7.3 - VALORES OBTIDOS DA FRAÇÃO BTQ DE HUMIDADE SECA AO AR, DE HUMIDADE TOTAL E TEOR DE CINZAS EM BASE SECA NAS DIFERENTES CAMADAS	70
TABELA 7.4- GRAU DE DEGRADAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS, EM CADA CAMADA, TENDO POR BASE O PROSSUPOSTO DE MASSA DE CINZAS CONSTANTE	74
TABELA 7.5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM BS DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA (INICIAIS E FINAIS).....	76
TABELA 7.6- FATORES DE CORREÇÃO	76
TABELA 7.7 - - VALORES DE ABSORVÂNCIA OBTIDOS ATRAVÉS DA MEDIÇÃO ESPETOFOTOMÉTRICA PARA A AMOSTRA DE BOMASSA INICIAL.....	81
TABELA 7.8- VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS DOS ELEMENTOS SOLÚVEIS DAS AMOSTRAS COMA RESPECTIVA MASSA SECA ANTES DA EXTRAÇÃO COM ÁGUA E PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NOS COMPOSTORES	83
TABELA 7.9 - RAZÃO C/N DAS AMOSTRAGENS DOS COMPOSTORES (C1,C2 E C3)	87
TABELA 7.10 – VALORES MÉDIOS DO CONSUMO DE OXIGÊNIO E DE IRD	91
TABELA 7.11 – VALORES OBTIDOS DO INDICIE DE TOLERÂNCIA OBTIDO NO TESTE DE VASO REALIZADOS COM O COMPOSTO OBTIDO NO FIM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA BIOMASSA DOS COMPOSTORES	93
TABELA A.1- PROCEDIMENTO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA HEMICELULOSE	108
TABELA A.2 – PROCEDIMENTO DE INCUBAÇÃO E DESPROTEINIZAÇÃO DA CELULOSE	110
TABELA A.3 - MÉTODO COLORIMÉTRICO (PARA AÇÚCARES REDUTORES) COM GLUCOSE	111
TABELA A.4 – QUANTIDADES NECESSÁRIAS PARA A PREPARAÇÃO DO TUBO DE DIGESTÃO.....	111
TABELA A.5 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO INTERMÉDIA	113
TABELA A.6 – PREPARAÇÃO DOS PADRÕES.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS

ADENE	Agência para a Energia
Bcc	Base cinza constante
BFR	Biomassa Florestal residual
Bs	Base seca
Bsar	Base seca ao ar
Bssc	Base seca sem cinzas
Btq	Base tal e qual
C1	Compostor 1
c ₁	Camada 1
C2	Compostor 2
c ₂	Camada 2
C3	Compostor 3
c ₃	Camada 3
c ₄	Camada 4
DA	Detergente ácido
DN	Detergente neutro
EU	União Europeia
FER	Fontes de Energia Renováveis
IPV	Espetroscopia de infravermelho próximo
IRD	Índice de respiração dinâmica
IT	Índice de Tolerância
LK	Lenhina de Klason
N.A	Não se aplica
UV	Ultravioleta

NOMENCLATURA

% N	Percentagem mássica de azoto	[%]
% Variação	Percentagem de variação	[%]
$A_{1,...,4}$	Massa das amostras de biomassa das diferentes camadas	[g]
C_{Es}	Concentração do elemento solúvel	[mg elemento solúvel. mL ⁻¹]
E_{Sf}	Concentração de elementos solúveis final	[mg elemento solúvel. g ⁻¹]
E_{Si}	Concentração de elementos solúveis inicial	[mg elemento solúvel. g ⁻¹]
F	Fator de correção para as fibras	
F_d	Fator de diluição	
IRD	Índice de respiração dinâmica	
IT	Índice de toxicidade	
$M_{(t=0)}$	Massa total inicial colocada nos compostores	[g]
m_0	Massa de amostra inicial	[g]
$M_{1,...,3}$	Massa da restante biomassa entre as respetivas camadas	[g]
M_{c1-c2}	Massa seca das amostras de biomassa entre a camada 1 e 2	[g]
M_{c2-c3}	Massa seca das amostras de biomassa entre a camada 1 e 2	[g]
M_{c3-c4}	Massa seca das amostras de biomassa entre a camada 1 e 2	[g]
m_f	Massa da amostra após a estufa	[g]
m_i	Massa da amostra antes da estufa	[g]
m_{sC}	Massa de celulose obtida através da aplicação do método enzimático	[μg]
M_{sH}	Massa de hemicelulose obtida através	[mg xilose equivalente]

	do método enzimático	
$M_{SV(t=0)}$	Massa de sólidos voláteis inicial	[g]
$M_{SVfinal}$	Massa de sólidos voláteis final	[g]
M_{total}	Massa total final retida nos compostores	[g]
P_0	Massa de amostra seca antes da extração com H_2O	[g]
P_1	Massa de amostra seca após a extração com água	[g]
P_2	Massa de amostra seca extraída com água	[g]
P_3	Massa de amostra seca após extração com DN	[g]
P_4	Massa de amostra seca após a extração com DA	[g]
P_5	Massa de amostra seca após a hidrólise com H_2SO_4 a 72%	[g]
P_6	Massa de amostra seca após incineração na mufla	[g]
PCS_{corr2}	Poder calorífico superior corrigido	[MJ.kg ⁻¹ bs]
P_i	Massa de amostra no final da secagem ao ar	[g]
w_c	Fração de celulose presente na amostra	[g celulose. g ⁻¹ bs]
w_{CR}	Fração de cinzas residuais presente na amostra	[g cinza. g ⁻¹ bs]
w_E	Fração de extratáveis presentes na amostra	[g extratáveis. g ⁻¹ bs]
w_F	Fração de fibras presente na amostra	[g fibras. g ⁻¹ bs]
w_H	Fração de hemicelulose presente na amostra	[g hemicelulose. g ⁻¹ bs]
w_i	Fração de humidade total das respectivas camadas i	[gH ₂ O. g ⁻¹ btq]
w_L	Fração de lenhina presente na amostra	[g lenhina. g ⁻¹ bs]

w_s	Fração de solúveis presentes na amostra	[g solúveis. g ⁻¹ bs]
w_{sv}	Fração mássica de sólidos voláteis na amostra seca	[g SV.g ⁻¹ bs]
$w_{svcc,t}$	Fração de sólidos voláteis de cada camada	[g SV. g bs ⁻¹]
w_w	Razão de humidade total	[g H ₂ O.g ⁻¹ bs]
w_w	Teor de humidade total	[g H ₂ O.g ⁻¹ btq]
$w_{w,c}$	Razão de humidade global de cada compostor	[g H ₂ O.g ⁻¹ btq]
$w_{w,c(t=0)}$	Teor de humidade inicial de cada compostor	[g H ₂ O.g ⁻¹ btq]
$w_{w,Hr}$	Razão de humidade residual	[g H ₂ O residual.g ⁻¹ bs]
$w_{w,sa}$	Teor de humidade de secagem ao ar	[g H ₂ O.g ⁻¹ btq]
$w_{w,sa}$	Razão de humidade de secagem ao ar	[g H ₂ O.g ⁻¹ bs]
w_{wHr}	Teor de humidade residual	[g H ₂ O.g ⁻¹ bsa]
w_z	Teor de cinzas	[g cinza.g ⁻¹ bs]
$w_{z,c}$	Teor de cinzas global	[g cinza.g ⁻¹ bs]
x_{sv}	Grau de degradação de sólidos voláteis de cada camada	
$x_{sv,c}$	Degradação de sólidos voláteis global de cada compostor	
ΔA	Correção da amostra com o branco	

NOMENCLATURA QUÍMICA

C	Carbono
C ₆ H ₁₀ O ₅	Celulose
Ca	Cálcio
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfureto de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
K	Potássio
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
Mg	Magnésio
N	Azoto
Na	Sódio
NH ₄ ⁺	Íão amónia
NO ₃	Nitrato
O ₂	Oxigénio
P	Fósforo
PO ₄ ³⁻	Íão fosfato

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Atualmente observa-se a nível global uma acentuada incerteza no que respeita ao fornecimento e ao acesso de recursos naturais. Esta necessidade por parte de todo o mundo exerce sobre o ambiente uma enorme pressão que tem tendência a aumentar cada vez mais ao longo do tempo. Na Europa por exemplo, existe uma crescente necessidade de recursos naturais para continuar a impulsionar o desenvolvimento e a riqueza económica. Presentemente a utilização de recursos excede a disponibilidade local, fazendo com que dependamos cada vez mais de recursos existentes noutras regiões (AEA, 2011).

O aumento do consumo de recursos naturais é uma problemática atual que é importante ter atenção. Este problema remete para outras questões como por exemplo o aumento da produção de resíduos sólidos, poluição de recursos hídricos, incêndios florestais.

Por diversas razões apontadas anteriormente é fundamental aumentar a eficiência com que utilizamos os recursos, proceder a uma gestão sustentável e equilibrada destes. Tudo isto leva a criação de políticas ambientais, como por exemplo a política energética que se encontra adaptada a nova realidade, onde a promoção de energias renováveis e o aumento da eficiência energética devem ser objetivos. Uma dessas fontes renováveis a considerar é a biomassa florestal que para além de ter um grande potencial energético pode ser utilizada como condicionador de solos.

As florestas cobrem mais de 30% da superfície terrestre e armazenam grande parte da diversidade biológica existente em terra: As florestas contêm cerca de dois terços de espécies terrestres conhecidas e a maior parte de espécies em risco de extinção (AEA, 2011).

São as florestas que regulam o clima a nível local, regional e global, além de armazenarem carbono que, de outro modo, se poderia acumular na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global (AEA, 2011). Para além de tudo isto as florestas são ainda um grande potencial no que diz respeito a recursos valiosos que podem ser utilizados.

Nos últimos anos a utilização de fontes de energia renováveis foi intensamente incentivada e divulgada por todo o mundo. É neste contexto que surge também a utilização da biomassa vegetal para a produção de energia, que inicialmente valorizava os resíduos agrícolas, florestais e agroindustriais. O aproveitamento deste recurso deverá ser tido em conta na política energética, sobretudo nas sociedades que não dispõe de combustíveis fósseis (Dias, 2002).

Nas últimas décadas verificou-se uma diminuição da população rural, que trouxe como consequências o abandono das práticas agrícolas levando a uma desvalorização económica dos resíduos florestais. Esses resíduos eram reaproveitados pelas populações, sendo recolhidos para os aquecimentos das casas ou até mesmo na confeção das refeições entre outras funções, mas com o aparecimento de outras alternativas os resíduos foram sendo deixados nas florestas proporcionando o crescimento do mato.

Embora a desmatagem conduza de certa forma a degradação do mato, o crescimento deste conduz ao aumento do risco de incêndios. Esta problemática remete-nos para uma intervenção nas florestas para o reaproveitamento dos resíduos florestais da melhor maneira, impondo-se assim a realização de uma gestão adequada dos mesmos.

A União Europeia possui uma área de floresta de cerca de 113 milhões que representam aproximadamente 36% do território, considerando que cerca de 87 milhões de hectares são cobertos por florestas produtivas; 65% das florestas da União Europeia são propriedade privada. As florestas possuem também um papel importante na região mediterrânica uma vez que desempenham funções de proteção e devido à importância da biodiversidade (Dias, 2009).

A floresta portuguesa apresenta uma densidade significativa de biomassa constituída por várias espécies arbustivas. A biomassa florestal pode ser considerada um recurso com grandes potencialidades, uma vez que este existe em abundância em Portugal, já que uma grande parte do território é coberto de espaços florestais, sendo importante estudar as suas potencialidades. Embora muitas vezes pouco valorizado é de fato essencial a utilização da biomassa como recurso, uma vez que várias vantagens podem advir, como a prevenção de incêndios que são muito frequentes durante a época do verão, assim como potencialidades económicas.

O estudo da biomassa em ecossistemas florestais assumiu nos últimos anos uma grande importância, uma vez que é um recurso com potencialidades, quer a nível energético quer do ponto de vista orgânico, dando origem a um condicionador de solos. No entanto ainda são insuficientes os estudos relativos à evolução da degradação da floresta. É neste contexto que surge o presente estudo.

1.2 OBJETIVOS

O trabalho que se propõe tem como objetivo, conhecer o processo de degradação da biomassa de arbustos recolhidos numa área florestal, quando este decorre no campo, numa forma controlada. Este conhecimento é útil para avaliar o potencial da biomassa de arbustos recolhidos na floresta relativamente à produção de um material que pode ser valorizado como condicionador de solos ou em alternativa como combustível sólido.

Para acompanhar os processos de transformação da biomassa é necessário conhecer a sua composição ao nível dos vários componentes, especialmente dos compostos celulósicos. Neste sentido, o presente trabalho, tem também como intenção, aplicar métodos de análise alternativos – métodos enzimáticos – para comparação com os clássicos métodos químicos.

.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente dissertação encontra-se organizada em oito capítulos subdivididos em vários subcapítulos.

No primeiro capítulo encontra-se descrita a motivação do trabalho, os objetivos, uma pequena introdução onde são abordados conteúdos menos específicos relativo ao trabalho assim como a respetiva estrutura da dissertação.

O capítulo 2 apresenta a biomassa florestal com a respetiva definição, estão descritas os principais conteúdos gerais inerentes à situação da biomassa em Portugal e na União Europeia como as políticas, a produção de biomassa bem como as potencialidades e valorização da biomassa quer a nível energético quer como condicionador de solos.

O capítulo 3 apresenta as propriedades da biomassa e os constituintes desta dando especial ênfase à celulose, lenhina, hemicelulose e extratáveis que são objeto de estudo deste trabalho.

A degradabilidade da biomassa é assunto de grande importância neste trabalho encontra-se apresentado no capítulo 4 onde são abordadas as condições de influência de um processo deste tipo assim como a variáveis operatórias onde estão descritos os parâmetros a ter em consideração.

Para a avaliação do processo de degradação são necessários métodos de análise, no capítulo cinco encontram-se abordados dois tipos de métodos analíticos para os constituintes da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina)

A metodologia do trabalho efetuado ao longo do presente estudo encontra-se descrita no capítulo seis, que se subdivide em duas partes, uma referente à metodologia de campo e a outra referente à metodologia laboratorial

No último capítulo encontram-se documentados todos os resultados obtidos e respetiva discussão.

Por último no capítulo oito encontram-se descritos todas as considerações finais obtidas através da análise dos resultados obtidos.

2 BIOMASSA FLORESTAL

A biomassa florestal segundo a Diretiva 2001/77/EC, de 27 de Setembro de 2001 é, “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.” Na Figura 2.1 e Figura 2.2 encontram-se apresentados exemplos de biomassa florestal.



Figura 2.1- Resíduos de biomassa florestal



Figura 2.2- Biomassa florestal

A biomassa pode ser classificada quanto à sua origem em biomassa natural, residual e agrícola; a natural é aquela que é produzida pela natureza sem a intervenção do homem como por exemplo todas as espécies de mato, a biomassa residual são todos os resíduos gerados por qualquer tipo de atividade humana como os resíduos agrícolas e florestais e por fim a biomassa agrícola que recorre ao cultivo de espécies de plantas com o objetivo de produzir alimentos (Sousa, et al., 2006).

Constituem a Biomassa florestal: lenha resultante do abate de árvores, resíduos provenientes de áreas ardidas, resíduos provenientes da limpeza das florestas e desperdícios que resultam da indústria transformadora da madeira (Sousa, et al., 2006).

A biomassa é geralmente constituída por lenhina, celulose, hemicelulose e material mineral.

2.1 SITUAÇÃO DA BIOMASSA EM PORTUGAL E NA UNIÃO EUROPEIA

A floresta portuguesa ocupa cerca de 33 000 km², que corresponde a cerca de 37% do todo o território nacional (Netto, 2008). As características desta variam de norte a sul do país. Na Figura 2.3 podemos observar a heterogeneidade das espécies existentes.

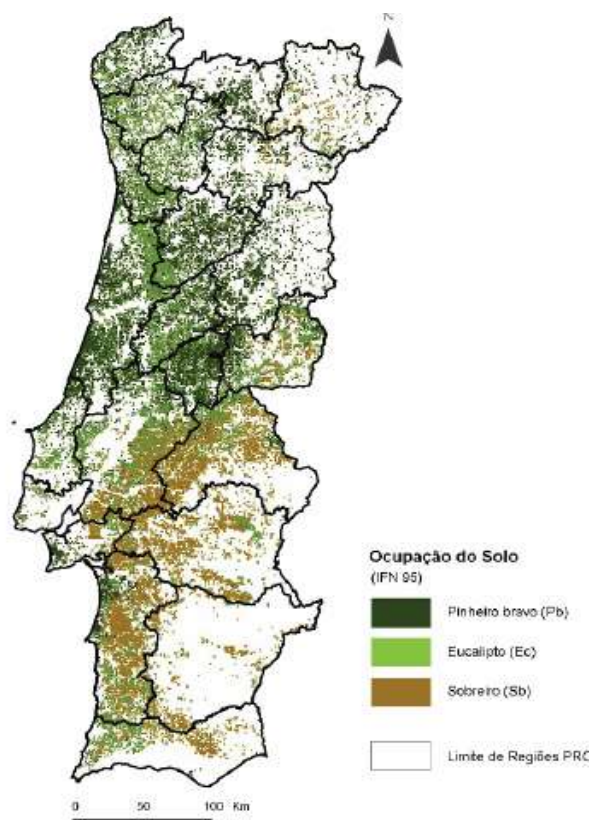


Figura 2.3 - Distribuição das espécies mais abundantes em Portugal continental (DGRF, 2009)

Portugal é um dos países europeus com maior percentagem de área florestal e o sétimo em área absoluta na Europa dos 15. No entanto muita desta área encontra-se fragmentada, pois são propriedade de privados que possuem áreas de reduzidas dimensões impossibilitando assim uma economia em grande escala (Netto, 2008).

Um dos fatores que contribui para o desinteresse da floresta está relacionado com a ocorrência de incêndios florestais de grandes dimensões. Portugal é um país que possui características propícias, uma vez que possui um clima mediterrânico com Verões quentes e secos. Outros fatores que contribuem para o risco de incêndio, como o abandono rural, a acumulação de combustível, negligência ou fogo posto (Netto, 2008).

2.1.1 BIOMASSA FLORESTAL NA POLÍTICA NACIONAL E EUROPEIA

As políticas energéticas são de extrema importância e assumiram nos últimos anos um papel preponderante a partir da assinatura do protocolo de Quioto assumido pelos estados membro da União Europeia (UE).

Atualmente existem metas ambiciosas até 2020 no que diz respeito a estas políticas, como o aumento da eficiência energética em 20% e o aumento de 20% de consumo de energias renováveis no consumo final (Piedade, 2010).

A biomassa representa 2/3 da produção de energia através de fontes renováveis, sendo um fator importante para que em 2020 a UE atinja as metas a que se propôs. A utilização da biomassa contribuiu em grande parte para a diminuição das emissões de CO₂ de origem fóssil, para a diminuição da dependência energética do petróleo e contribui também para o desenvolvimento das fileiras florestal e agrícola (Piedade, 2010).

Atualmente segundo, Piedade (2010) a biomassa é a Fonte de Energia Renováveis (FER) que gera maior impacto socioeconómico, uma vez que promove a criação de emprego, o desenvolvimento de zonas de fraca atividade económica e contribui também para a fixação da população nessas zonas.

Relativamente às culturas energéticas existe um grupo de trabalho que é coordenado pela Autoridade Florestal Nacional que tem como objetivo identificar medidas para incentivar o aumento da disponibilidade de biomassa para fins energéticos, principalmente, a nível legislativo para alterações possíveis a nível da fiscalização da utilização da biomassa florestal e instalação de culturas energéticas em Portugal (RP, 2009).

Segundo Meid (2010) irá proceder-se à aprovação de medidas de maneira a que se promova a biomassa florestal, para que seja assegurada as necessidades de consumo, facilitando o acesso a apoios públicos da certificação da gestão florestal sustentável e da avaliação da utilização de culturas energéticas, bem como da biomassa residual resultante da atividade agrícola e agroindustrial para a produção de energia. Neste sentido a criação de condições de projetos que suportem os objetivos pretendidos deverá ser considerado o impacto resultante da biomassa no desenvolvimento do território, tendo em consideração a conservação da natureza e da biodiversidade.

O setor da biomassa florestal deverá ser tido em consideração, uma vez que este produz grande impacto na sociedade a nível económico.

2.1.2 PRODUÇÃO DE BIOMASSA EM PORTUGAL

Em 2001, foi feita uma estimativa da pela Agência para a Energia (ADENE) e pelo INETI, da produção de biomassa em Portugal. Com a realização desse estudo percebeu-se que a floresta

portuguesa tem potencial para fornecer cerca de 2 milhões de toneladas secas, enquanto o contributo da indústria transformadora da madeira foi estimado em 200 mil toneladas secas. A estimativa inclui ramos bicados, e também matos e a biomassa proveniente de áreas ardidas (Netto, 2008).

A Biomassa florestal residual (BFR) é um subproduto de atividades realizadas com a finalidade de obter um produto final, podendo ter várias origens. O maior contributo para a sua produção, provem da gestão de povoamentos florestais, centrada na produção de madeira para um conjunto de fins. No entanto, existem outras atividades para produzir BFR, como a gestão de povoamentos florestais (Netto, 2008).

Durante o século XX verificou-se uma evolução surpreendente no que diz respeito ao setor florestal português. Atualmente a produção económica anual da floresta portuguesa está avaliada em 1,2 milhões de euros. Para esta avaliação foram considerados por exemplo os produtos tradicionais como a madeira a cortiça e a resina assim como os frutos, caça, proteção do solo e dos recursos hídricos, e outros valores ambientais como o sequestro de carbono (DGRF, 2009).

2.1.3 POTENCIALIDADES DA BIOMASSA

Em Portugal o aproveitamento da biomassa foi iniciado pela indústria de pasta de papel.

Desde cedo se percebeu que se utilizasse os resíduos produzidos, em particular o licor negro, poderiam servir para produzir calor nos próprios processos industriais (Netto, 2008).

O uso da biomassa deve ser encarado como uma área de interesse nacional que merece um planeamento global integrado, de forma a garantir o seu escoamento, incluindo o uso para fins energéticos, que leve a um equilíbrio em termos de oferta e procura deste tipo de resíduos.

É necessário que se estabeleça uma distinção entre a biomassa proveniente da agricultura, da pecuária, do setor urbano e da floresta portuguesa, face às diferentes estratégias, ou à sua inexistência atual (INETI/ADENE, 2001). No que diz respeito à sua utilização como combustíveis alternativos, capazes de diminuir o efeito de estufa e simultaneamente diminuir a importação de combustíveis fósseis. Em Portugal grande parte do território é coberto por floresta o que significa que existe uma grande disponibilidade de materiais lenhina- celulósicos que vem diretamente da sua gestão e ainda os resíduos resultantes de desperdícios obtidos do setor da transformação da madeira que não possam ser sujeitos a outro tipo de valorização.

A Tabela 2.1 reflete as quantidades indicativas de produção de biomassa de acordo com a sua proveniência.

Tabela 2.1- Produção de biomassa florestal [adaptado (INETI/ADENE, 2001)]

Tipo de resíduo	Quantidade (10⁶ ton /ano)
Matos (incultos)	4,0
Matos (sob coberto)	1,0
Produção de lenhas	0,5
Ramos e bicadas	1,0
Total	6,5

Na Tabela 2.2 podemos observar a disponibilidade em termos potenciais da biomassa de acordo com a sua origem.

Tabela 2.2- Disponibilidade potencial da biomassa florestal [adaptado (INETI/ADENE, 2001)]

Tipo de resíduo	Quantidade (10⁶ ton /ano)
Matos	0,6
Biomassa proveniente de áreas ardidas	0,4
Ramos e bicadas	1,0
Total	2,0

O setor florestal tem vindo a evoluir ao longo do tempo e atualmente apresenta-se como uma base sólida para o futuro desenvolvimento sendo considerado como uma alternativa para aumentar a competitividade e criação de empregos, uma vez que se verifica um desenvolvimento cada vez mais crescente a vários níveis deste setor (DGRF, 2009).

2.1.4 VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA BIOMASSA

As plantas podem ser consideradas como coletores de energia, podendo-se tirar partido dessa armazenagem por via termoquímica ou conversão enzimática, o que distingue a biomassa das restantes fontes de energia renováveis (Dias, 2009).

Atualmente, em todo o mundo, a biomassa é utilizada como fonte de energia, essencialmente pelos países em vias de desenvolvimento. No entanto esta fonte é utilizada através de processos simples, que são considerados como poluidores e pouco eficientes em termos energéticos (INETI/ADENE, 2001). Entretanto a valorização energética da biomassa florestal tem tido um crescente desenvolvimento na Europa, onde cada vez mais são promovidas novas tecnologias que são mais eficientes e sofisticadas. Isto resulta da biomassa florestal ser considerada uma FER, já que após sofrer o processo de conversão, pode ser utilizada como combustível para produção de calor, produção de eletricidade ou até mesmo ser utilizada como combustível em transportes, dependendo da tecnologia usada e do tipo primário de biomassa.

A bioenergia¹ constitui FER mais usada como energia no mundo. Durante muito tempo forneceu quase toda a energia global desde o início da revolução global, e atualmente ainda contribui com cerca de 11% da fonte de energia primária no mundo. Estão cada vez mais, associadas vantagens ambientais relacionadas com a utilização deste tipo de energia (Matos, 2007).

Segundo, INETI/ADNE (2001) a contabilização de todos os resíduos disponíveis de várias formas, permite concluir que na próxima década, estes são capazes de viabilizar cerca de duas centenas de MWe de potência elétrica, estimada com base na Diretiva Europeia 2001/77/EC de promoção de geração de eletricidade a partir de FER, correspondendo a um potencial de geração de eletricidade a um rendimento de 30%. Este poderá ser ainda maior quando utilizadas novas tecnologias de combustão, que poderá atingir uma eficiência acima dos 40%.

Na Tabela 2.3 podemos observar a potencialidade de resíduos florestais disponíveis para a produção de energia.

Tabela 2.3 - Potencial disponível de resíduos florestais e da transformação da madeira (ITM), para a produção de energia [adaptado (INETI/ADENE, 2001)]

Proveniência dos resíduos	Quantidade (10 ⁶ ton /ano)
Floresta	2,0
Indústria transformadora de madeira	0,2
Total	2,2

2.1.1 VALORIZAÇÃO COMO CONDICIONADOR DE SOLOS

Desde sempre que em todo o mundo, os agricultores recorriam à utilização de estrumes espalhando-os nos terrenos que pretendiam cultivar, para melhorarem a fertilidade do solo. No entanto para que sejam obtidos melhores resultados da aplicação nos solos de resíduos orgânicos de origem animal ou de origem vegetal, é importante que esse material seja obtido em condições controladas sendo a compostagem um processo muito eficiente, produzindo a custos aceitáveis o composto.

Os constituintes do solo, ou seja, matéria orgânica, água ar, etc, desempenham um papel importante ao proporcionarem as condições ótimas para o crescimento das plantas. A matéria orgânica é sem dúvida um dos principais fatores responsáveis pelo fato de condicionar o solo tornando-o mais poroso e solto, evitando o compactação e ajudando no arejamento e penetração da água. Além disso, melhora capacidade consideravelmente a retenção de água no solo (Johnson, et al., 2007).

¹ Bioenergia - todos os tipos de energia derivados da biomassa, incluindo os biocombustíveis (AEA, 2008)

A presença de matéria orgânica no solo ajuda no crescimento das plantas assim como também ajuda a sustentar a vida microbológica no solo. Sendo a reposição desta essencial para a manutenção de um solo saudável.

O uso de biomassa como condicionador de solos pode ser efetuado em solo agrícola ou em solo florestal. Quando esta utilização é corretamente feita, desde logo podemos considerar vantagens como a diminuição da utilização de fertilizantes químicos e das consequências inerentes ao uso destes, assim como na melhoria das propriedades químicas e físicas dos solos.

A utilização da biomassa como já foi referido deve ser realizada de forma controlada, ou seja é importante que estes resíduos orgânicos comerciais não contenham contaminantes perigosos para o homem ou animais, como plásticos, metais ou pedras de dimensão perceptível à vista desarmada, sementes de infestantes, organismos patogénicos ou outros organismos que possam causar danos (Dias, 2009).

A avaliação das alterações da matéria orgânica dos solos provocada pela alteração do solo como composto é um fator importante para avaliar a qualidade do solo, fertilidade e a utilização de resíduos de compostagem. As substâncias húmicas são constituintes da matéria orgânica em solos compostos. Estes possuem uma taxa de biodegradação relativamente lenta e o seu tempo de vida no solo é longo, o que pode alterar as propriedades do solo assim como a fertilidade.

Os efeitos deste composto no solo dependem de vários parâmetros, por exemplo, a qualidade do composto, o tipo de solo o método utilizado para aplicar no solo e as condições ambientais.

3 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

3.1 BIODERADABILIDADE

A biodegradabilidade é a propriedade de certas substâncias orgânicas (com composição CHONS) que traduz o seu potencial de mobilização pelos seres vivos, dando origem a gases simples (CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S) e sólidos inorgânicos (cinzas); de forma intermediária, pode observar-se ainda a formação de um sólido recalcitrante e protoplasma que com o tempo são também gasificados a gases simples (Matos, 2008).

Os compostos orgânicos do material biodegradável podem ser utilizados como fonte de energia e de nutrientes por microrganismos, que ocorrem naturalmente durante um determinado período de tempo. (Martins, 2009)

Existem dois tipos de biodegradação, a mineralização e a biotransformação. A primeira ocorre quando os compostos orgânicos, em condições aeróbias, são convertidos em produtos finais minerais. A biotransformação acontece quando os compostos orgânicos não são transformados completamente em minerais, verificando-se a conversão noutros orgânicos.

Os microrganismos utilizam os compostos orgânicos dissolvidos, podendo ocorrer uma oxidação ou uma redução, sendo o processo de oxidação mais eficiente e predominante quando existe oxigénio disponível. A oxidação e a redução podem no entanto ocorrer simultaneamente (Dias, 2009).

O conhecimento da biodegradabilidade dos substratos é muito importante para o desenvolvimento do processo de degradação da biomassa. Este parâmetro é determinado por estudos experimentais ou recorrendo a valores de literatura já existentes. Verifica-se então uma certa tendência para que sejam utilizados valores de biodegradabilidade, repetidamente, que já tenham sido assumidos (Martins, 2009) .

3.2 COMPONENTES DA BIOMASSA

A biomassa é constituída por extratáveis como os lípidos, os açúcares simples, o amido e ainda pelos componentes: a lenhina, a celulose, a hemicelulose, água e as cinzas (Dias, 2009).

A maioria das células vegetais é formada por uma parede celular rígida que é composta essencialmente por celulose, disposta em forma de fibra, associada a outros polissacarídeos, essencialmente hemicelulose e compostos pépticos que formam uma matriz onde estão embebidas fibras de celulose, lenhina e minerais.

Esta parede é fina e elástica quando as células vegetais são jovens (parede primária). Nas células adultas esta parede sofre um espessamento, que pode formar internamente à parede primária uma parede secundária, a qual é formada de lenhina, hemicelulose e suberina (Santana e Cavali, 2006).

3.2.1 CELULOSE

A celulose ($C_6H_{10}O_5$) é o polissacarídeo mais abundante na natureza e o principal constituinte da maioria das paredes celulares, exceto nalgumas sementes. É um polímero de cadeia longa composto apenas por um monômero (Glicose), classificado como hidrato de carbono polissacarídeo. A estrutura da celulose é formada por moléculas β -glicose (uma hexose) através de ligações β -1,4-glicosídicas. A hidrólise da celulose completa produz glicose.

A celulose tem uma estrutura linear, fibrosa e húmida, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilos das distintas cadeias justapostas de glicose, tornando-as impenetráveis à água e, portanto, insolúveis, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais.

A celulose não existe na natureza de forma pura, encontra-se associada a vários polissacarídeos, como o amido, a pectina, a lenhina e variedades de hemiceluloses, assim como a outras substâncias. Esta interação que ocorre nos processos de degradação dos diferentes constituintes é que torna a degradação microbiológica da celulose um processo extremamente complexo. Na natureza a degradação desta, é um processo quase exclusivo dos processos microbiológicos sendo abundantes os microrganismos que a degradam, como as bactérias e os fungos, aeróbios e anaeróbios, incluindo os que conseguem sobreviver em condições extremas de temperatura e pH (Dias, 2009).

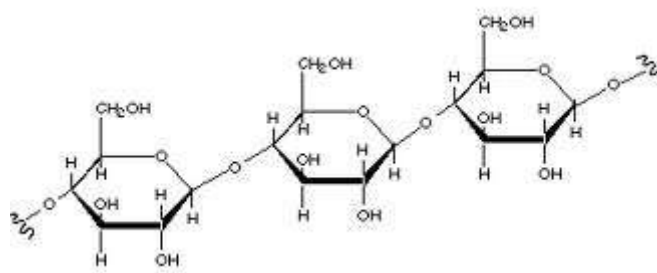


Figura 3.1- Estrutura química da celulose (NATURPLAS)

3.2.2 LENHINA

A lenhina constitui grande parte da biomassa na natureza sendo essencial para o ciclo global do carbono, por isso representa uma das fontes renováveis mais abundantes para a produção de químicos industriais, pois a sua decomposição em unidades de baixo peso molecular leva a formação de um grande número de ácidos *pheonix*, álcoois, fenóis e quinonas, sendo que a proporção dos fragmentos estruturais da lenhina depende da sua origem (Dias, 2009). É um componente que faz parte das paredes celulares das plantas. É também uma macromolécula tridimensional amorfa associada a celulose nas paredes celulares cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência aos ataques microbiológicos e mecânicos nos tecidos vegetais. A composição da lenhina varia ligeiramente de acordo com a espécie da planta. Este composto aromático é o mais abundante na natureza e encontra-se entre os produtos mais importantes e mais conhecidos.

É um polímero irregular, constituído por unidades de fenilpropano unidas por ligações de éter, que forma uma rede tridimensional que é formada pela polimerização dos álcoois cumarílico (coniferílico e sinapílico). Esta é insolúvel em água e a arquitetura assim como a complexidade química dificultam não o seu isolamento. A lignina ou lenhina é encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais.

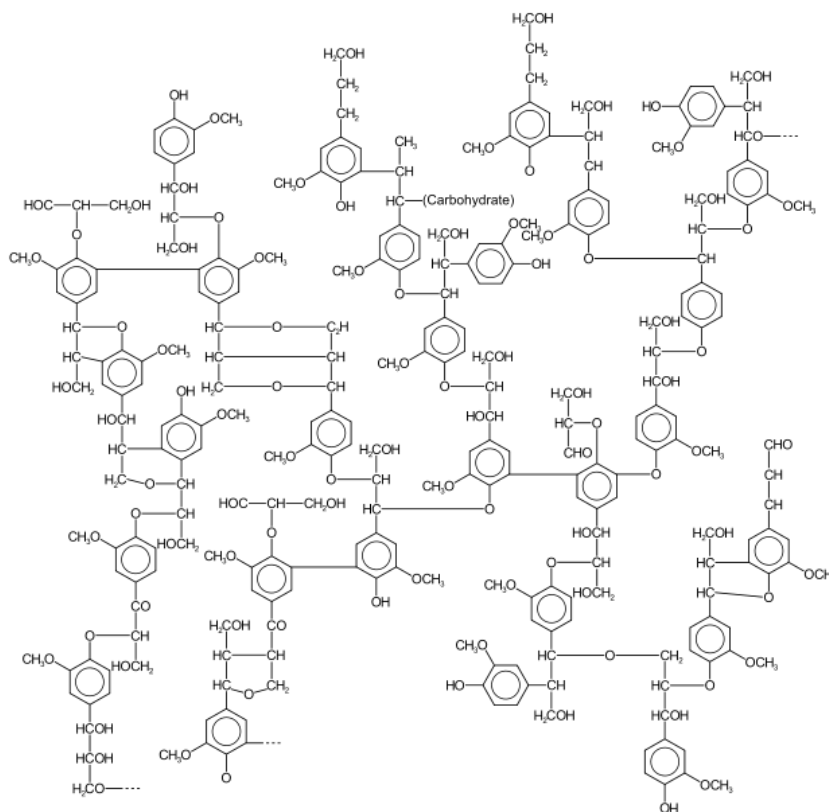


Figura 3.2 – Estrutura química da lenhina (WIKIPEDIA)

A lenhina é utilizada para a geração de energia em vários processos industriais, como é o caso da produção de papel e celulose. Pode ser considerada adsorvente, uma vez que tem sido usada no controlo de efluentes, dado o seu comportamento adesivo natural da estrutura fenólica.

A degradação da lenhina apresenta uma grande importância económica, sendo de interesse para a indústria e para a agricultura.

3.2.3 HEMICELULOSE

A hemicelulose refere-se a um conjunto de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urónicos ligados entre si que podem ser classificados em duas categorias, os homoglicanos e os heteroglicanos. É dividida em pentosanas e hexosanas com fórmulas gerais $C_5H_8O_4$ e $C_6H_{10}O_5$, respetivamente. As pentoses são monossacáridos que apresentam em sua estrutura 5 átomos de carbono. Esta encontra-se intercalada às microfibrilas de celulose dando elasticidade.

O termo hemicelulose não é definido de composto químico, é inserida na classe de componentes de polímeros com propriedades específicas. A composição da hemicelulose pode conter condensados de açúcares como: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose e os ácidos β -D-glucourónico, β -D-galactourónico e α -D-4-O-metilglucourónico (Frade, 2011).

É um polissacarídeo com relativo baixo peso molecular e com grande solubilidade, é também o segundo maior constituinte estrutural das plantas a seguir à celulose e engloba todos os polissacarídeos que fazem parte das paredes celulares das plantas superiores, com exceção da celulose e da pectina.

A decomposição da hemicelulose de um resíduo vegetal no solo ocorre de uma forma rápida durante a fase inicial, depois numa fase posterior ocorre lentamente. Provavelmente isto ocorre devido à heterogeneidade da hemicelulose, no entanto, pode também atribuir-se à própria síntese de polissacarídeos por parte dos micro-organismos o que leva a uma degradação mais lenta. Quando as hemiceluloses são degradadas, o carbono é convertido em CO_2 , ao mesmo tempo os microrganismos sintetizam novos polissacarídeos contendo glucose e manose. Por outro lado, estes podem sofrer um ataque biológico e serem convertidos em outros constituinte celulares, bem como em complexos aromáticos constituintes do húmus² (Dias, 2009).

A degradação é favorecida pelo aumento da temperatura, dos 30°C aos 60°C, bem como pela presença de oxigénio e de nutrientes inorgânicos, principalmente azoto (Dias, 2009).

² Húmus – Componente orgânico do solo, com cor escura. É um componente com uma mistura heterogénea de compostos orgânicos. Os resíduos orgânicos sofrem decomposição através de micro-organismos do solo ou são sintetizados no metabolismo dos micro-organismos que geram novos compostos (Infopédia, 2003-2011).

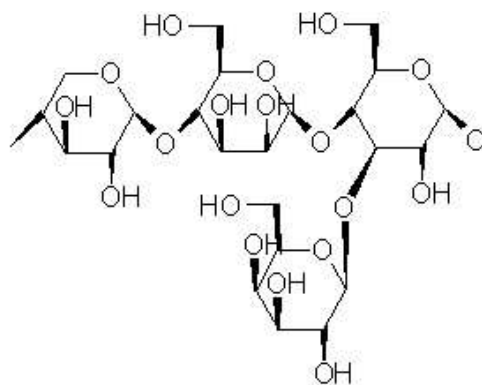


Figura 3.3 – Estrutura química da hemicelulose (HELMBERGER, 2009)

3.2.4 EXTRATÁVEIS

Os extratáveis são compostos não poliméricos, tanto lipofílicos com hidrofílicos e são facilmente removidos da madeira ou outros materiais lenhosos, com solventes orgânicos. Estes existem em menor proporção que os constituintes macromoleculares, sendo as suas funções, de um modo geral, proteção exterior e de reserva de nutrientes.

O estudo destes componentes de baixo peso molecular tem grande interesse, uma vez que estes podem causar danos do ponto de vista ambiental. (Coelho, 2006)

Os extratáveis são os responsáveis por determinadas características da madeira, como a cor o cheiro e a resistência natural ao apodrecimento entre outras. Estes pertencem a várias classes de compostos químicos sendo degradados por diferente tipo de microrganismos.

Os extratáveis podem ser divididos em três grupos principais:

- Compostos alifáticos
- Terpenos e terpenoides
- Compostos fenólicos

4 DEGRADAÇÃO DA BIOMASSA

Na natureza sempre ocorreu a degradação biológica da matéria orgânica que envolvia a decomposição da vegetação morta (folhas caídas, plantas secas, restos de árvores e etc), podendo-se considerar este como um processo natural espontâneo da degradação da biomassa.

O principal objetivo da implementação deste processo é a obtenção de um produto estável que não seja suscetível de uma mudança na evolução biológica, maturado, compatível não fito tóxico e que seja compatível para se poder usar na agricultura como condicionador de solos.

A decomposição aeróbia e a maturação de resíduos são processos que são realizados muitas vezes através da implementação de pilhas ao ar livre colocadas diretamente em contacto com o solo, ou numa área pavimentada, ou numa cova rasa (Dias, 2009).

A compostagem é um processo que procura otimizar o mecanismo natural da degradação dos materiais orgânicos. Este processo já é praticado pelo homem desde há muito tempo, fazendo deste, o modo de reciclagem dos nutrientes necessários às plantas. Este tem evoluído ao longo do tempo, sendo que os maiores progressos surgiram nas últimas décadas, a nível do próprio processo assim como os equipamentos associados a este (Martins, 2009).

Os micro-organismos durante o processo de compostagem degradam aerobicamente parte da fração orgânica transformando-a em dióxido de carbono, água, sais minerais, energia térmica (calor) e o restante sofre um processo de humificação (húmus), que resulta num composto estável. As propriedades do composto final dependendo grau de humificação obtido durante a compostagem (Baeta-Hall, et al., 2002).

Os substratos usados na compostagem são essencialmente derivados de material vegetal. Na Figura 4.1 podemos ver o processo de compostagem com as trocas deste com o meio.

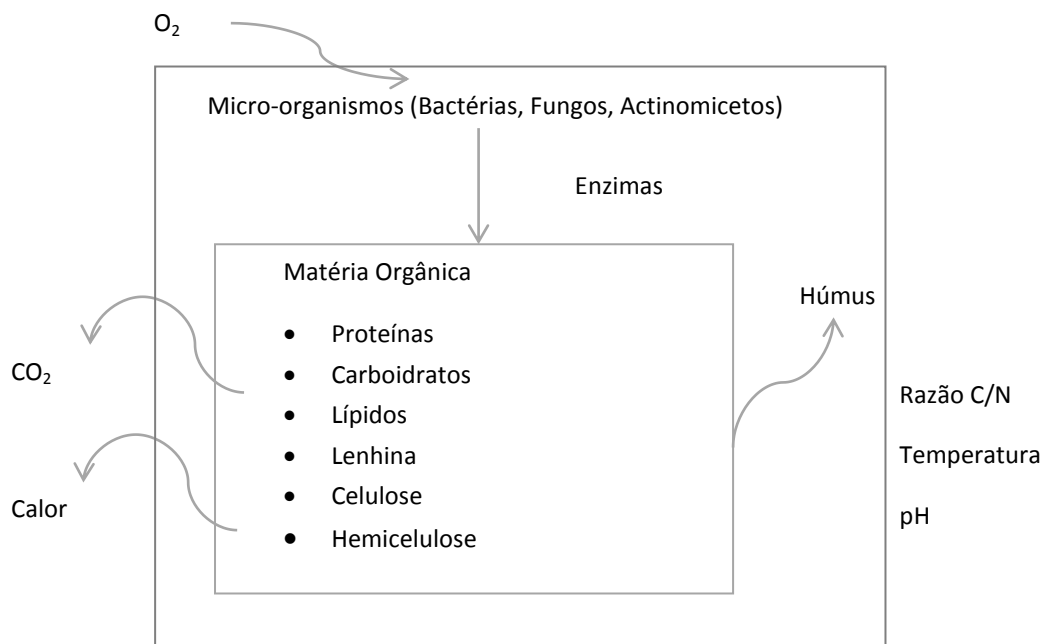


Figura 4.1- Processo de compostagem [adaptado (TUOMELA, ET AL., 1999)]

A compostagem quando decorre em condições ideais é constituída por quatro fases ver Figura 4.2: A fase mesófila, a fase termófila que pode ocorrer durante vários dias ou mesmo alguns meses e fase de arrefecimento e maturação (Stentiford, 1996). O processo decorre dependendo da natureza da matéria orgânica e da eficiência é determina pelo grau de arejamento e pela agitação (Tuomela, et al., 1999).

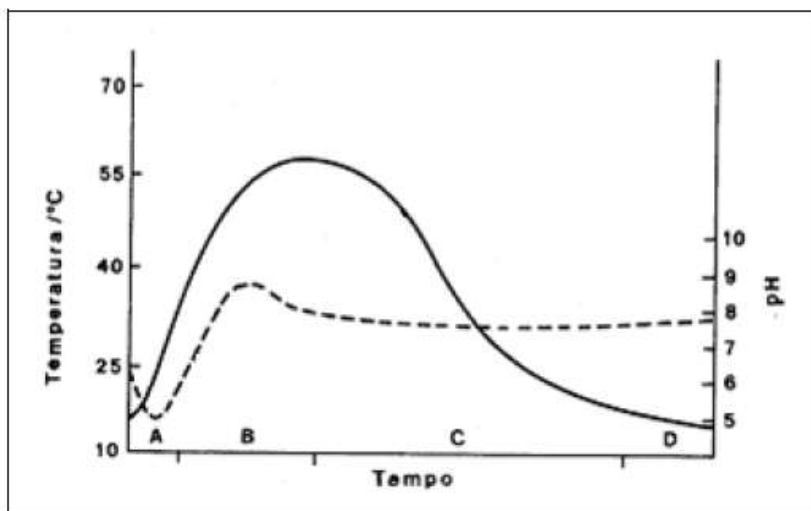


Figura 4.2- Variação da temperatura e de pH do substrato ao longo do tempo durante a compostagem (Matos, 2008)

A fase mesófila ocorre quando as bactérias mesófilas produzem ácido e elevam a temperatura próxima dos 40°C a 50°C em pH ácido. Nesta fase verifica-se um período de latência e um período onde ocorre crescimento, em que o primeiro corresponde ao tempo necessário para os micro-organismos colonizarem o meio e posteriormente ocorrer o crescimento destes. É também nesta fase que ocorre o trabalho microbiológico mais intenso (DRAP, 2011).

Na fase denominada de termófila, em que se verifica a assimilação das formas solubilizadas, é onde ocorre um intenso metabolismo e um forte crescimento biológico formando-se CO₂ e H₂O e libertação de calor. Esta fase normalmente ocorre entre os 55°C e os 65°C, podendo atingir 70°C, á medida que temperatura sobe a população de micro-organismos mesófilos morre e dão lugar às bactérias termófilas, a fungos e a actinomicetos (SETOM, 2010).

As últimas duas fases de arrefecimento e de maturação, como já não ocorre uma atividade microbiológica tão intensa a temperatura diminui, e o meio é invadido novamente por bactérias termófilas e posteriormente por mesófilas, completando-se assim as reações (Rudnik, 2008).

A duração das fases depende da composição da matéria orgânica e a eficiência do processo pode ser determinada através do consumo de oxigénio (Rudnik, 2008).

A matéria orgânica é constituída por componentes como os carboidratos, a celulose, proteínas, lenhina e lípidos. A capacidade que os microrganismos possuem para assimilar matéria orgânica depende da sua capacidade para produzir enzimas necessárias para a degradação do substrato. Quanto mais complexo for o substrato mais complexo será o sistema de enzimas necessárias.

4.1 CONDIÇÕES DE INFLUÊNCIA NA EVOLUÇÃO DA COMPOSTAGEM

Os micro-organismos são os grandes responsáveis pelas reações que ocorrem durante o processo da compostagem, assim sendo as condições que devem ser monitorizadas devem ser aquelas que podem influenciar a sua atividade, tais como a temperatura, a humidade, o pH o arejamento e a razão C/N. Quando todos estes parâmetros estão adequados, isto é minimizado o aparecimento de maus cheiros por exemplo que resultantes da degradação anaeróbia (Cordeiro, 2010).

4.1.1 VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE CONTROLO

Os fatores que afetam o processo de degradação da biomassa são os que afetam, direta ou indiretamente o metabolismo dos microrganismos que são responsáveis pela degradação do material, transformando-o num produto estável.

O controlo e a otimização dos vários parâmetros físicos apresentam, assim, como objetivos proporcionar as condições ótimas para o desenvolvimento dos micro-organismos e que deverão ser considerados desde logo no condicionamento dos materiais.

- Temperatura

A oxidação da matéria orgânica é utilizada pelos micro-organismos em parte para ao seu próprio metabolismo e a restante é libertada sob a forma de calor. A evolução da temperatura durante o processo é assim, um reflexo da atividade dos micro-organismos presentes, sendo resultante da acumulação de calor libertado nos processos metabólicos (Cordeiro, 2010).

A produção de calor depende da velocidade a que a degradação se processa ou da velocidade a que os micro-organismos crescem e atuam, e esta, depende de outros parâmetros que influenciam o processo como o teor de humidade, o arejamento a razão C/N da mistura, da forma e do tamanho da pilha e mesmo de fatores externos à pilha como a temperatura (Brito, 2005).

A temperatura é um dos parâmetros mais úteis para a análise de evolução do processo de compostagem uma vez que se consegue obter de forma direta e instantânea e de modo contínuo. A temperatura reflete a atividade microbiológica existente no material pilha, permitindo perceber quando ocorrem alterações no processo.

Uma diminuição da temperatura indica que pode ocorrer uma diminuição na biodegradação o que pode significar carência de arejamento, deficiência de água ou outros elementos nutritivos. Quando se observa um aumento da temperatura, significa que existe um progresso no processo aeróbio (Fogarty, et al., 1991).

- Humidade

A variação do teor de humidade durante o processo de degradação está relacionado com o facto dos micro-organismos aeróbios produzirem água quando decompõem a matéria orgânica o que contribui para aumentar a humidade do composto que se distingue da água que faz parte do material inicial designando-se de água metabólica. Para além disto a variação do teor de humidade durante o processo tem a ver também com a perda de água sob a forma de vapor, que se pode verificar com o aumento da temperatura, ou do revolvimento do material (Cordeiro, 2010).

O parâmetro da humidade é um parâmetro importante a considerar para o processo da compostagem uma vez que os micro-organismos só conseguem assimilar nutrientes através das suas paredes celulares que são semipermeáveis quando estas estão na forma dissolvida. Assim para que se verifique uma atividade metabólica, é necessário que o meio possua uma humidade adequada, de modo a que o material biológico permaneça coberto por um filme de água (55% água) (Nunes, 2008).

Durante o processo de degradação considera-se essencial que a humidade seja mantida dentro das condições ótimas para que as reações biológicas ocorram naturalmente, já que a excessiva

desidratação da biomassa, pode ter como consequência a diminuição da atividade microbológica, que pode ser interpretada de maneira errada como tendo sido alcançada uma fase de estabilização física (Cordeiro, 2010).

- Arejamento.

O arejamento do material da compostagem tem como principal função: garantir as necessidades de oxigénio disponível para os micro-organismos aeróbios, remover o excesso de calor (essencialmente por evaporação de água), remover o vapor de água para permitir a secagem do material e a remoção dos gases resultantes da decomposição no interior do material do processo de degradação (Fernandes, 1999).

Quando se verifica um arejamento insuficiente ou seja falta de O_2 , podem ocorrer fermentações indesejáveis. Mesmo que o arejamento seja adequado podem sempre ocorrer através da própria natureza dos resíduos que origina pequenas bolsas anóxicas, que conduzem à libertação de NH_3 e H_2S . Assim, o arejamento do processo compostagem é importante para fornecer o oxigénio necessário para a ocorrência de atividade microbológica, para remover o calor em excesso evitando que sejam atingidas temperaturas demasiado elevadas e para remover a humidade da massa de compostagem (Nunes, 2008).

Todos os organismos aeróbios necessitam de oxigénio para oxidar os substratos orgânicos necessários para o metabolismo. Assim sendo, a quantidade de oxigénio presente nos espaços intersticiais é de extrema importância para o processo de degradação. O consumo de oxigénio, é um parâmetro diretamente relacionado com a atividade dos micro-organismos (Cordeiro, 2010).

- Razão C/N

Os elementos carbono, C e azoto, N são fundamentais, no processo de degradação da biomassa, pois constituem elementos presentes nas células microbianas do processo, em que C representa em média 50% e N de 8%. A relação C/N depende dos microrganismos e do meio de crescimento, onde 2/3 do carbono se liberta como CO_2 e 1/3 se combina com azoto nas reações celulares (Russo, 2003).

Em geral os microrganismos utilizam nas reações energéticas e de crescimento, o carbono, numa quantidade superior (cerca de vinte vezes) à do azoto.

A atividade microbológica necessita de disponibilidade de nutrientes; abundância de N e fósforo, P em particular de N. Por isso, existe uma razão de C/N mais conveniente para o processo, que se situa na zona dos 35-40 (quando todo o carbono biodegradável).

O P normalmente não é um nutriente limitante uma vez que os micro-organismos não consomem em proporção tão elevada quando comparado com o N (Nunes, 2008).

A adição de um composto com uma elevada C/N no solo, pode levar a uma competição pelo azoto disponível, entre os micro-organismos e plantas, enquanto se esta relação for baixa pode favorecer o desenvolvimento das plantas (Russo, 2003).

- Teste de respirometria - Índice de respiração dinâmica

A maturidade e estabilidade do composto são parâmetros importantes para a avaliação da qualidade de um composto resultante de um processo de degradação. A estabilidade está relacionada com o material biodegradável disponível no composto, ou seja se possui atividade microbiológica elevada. Quando o material do composto é constituído essencialmente por húmus pode-se considerar que o composto é estável pois não é possível sustentar a atividade microbiana. Para além de poder avaliar a qualidade do composto o parâmetro da estabilidade pode ser usado como monitorização para avaliação comparativa de sistemas de compostagem diferentes (Ferrer, et al., 2005).

A respiração está relacionada com a atividade microbiológica existente no composto. Os micro-organismos respiram taxas mais elevadas na presença de grandes quantidades de matéria orgânica biodisponível. Em geral o IR (índice de respiração) pode ser definido com a taxa de O_2 consumido ou como a evolução de CO_2 de uma amostra sujeita a condições específicas. Os ensaios de respirometria são influenciados por vários parâmetros: a temperatura, humidade e as condições de pré- incubação (Ferrer, et al., 2005).

O consumo de O_2 está diretamente relacionado com a oxidação da matéria orgânica, o que implica que os métodos baseados na monitorização do consumo de O_2 sejam considerados melhores do que os que monitorizam a produção de CO_2 . Uma vez, que nos métodos baseados na produção de CO_2 , a ocorrência de processos fermentativos ou de oxidação microbiológica cuja estequiometria não é unitária, pode interferir na medição, conduzindo a erros nos resultados (Ferrer, et al., 2005) .

- Testes de fitotoxicidade

Quando um material que é aplicado no solo contém substâncias fitotóxicas, vai influenciar o crescimento das plantas, uma vez que, substâncias que são potencialmente tóxicas como por exemplo, compostos reduzidos, ou, metais pesados que vão acumular-se nos tecidos das plantas, afetando o seu crescimento. É devido a este fato que as plantas podem ser utilizadas como bioindicadores de substâncias potencialmente tóxicas.

Os testes de avaliação da fitotoxicidade são importante para avaliar a qualidade do produto resultante da degradação de biomassa, permitindo distinguir entre fitotoxicidade persistente e os efeitos temporários da instabilidade ou imaturidade do composto. (Cerveira, 2008).

- Granulometria do material

A porosidade, a estrutura e a textura do material inicial encontram-se relacionadas com as características físicas dos materiais que o constituem. Estas características como o formato, dimensão e resistência à compactação das partículas da biomassa podem influenciar o arejamento durante o processo de compostagem (Cordeiro, 2010).

O processo inicia-se junto à superfície das partículas, onde exista oxigénio difundido na película de água que as reveste e onde o substrato esteja acessível aos micro-organismos e às enzimas extracelulares. Uma vez que as partículas pequenas possuem uma superfície específica maior, estas poderão sofrer um processo de decomposição mais rápido desde que exista um arejamento adequado. O grau de decomposição aumenta com a redução da dimensão das partículas. No entanto, quando as partículas são demasiado pequenas podem comprometer a porosidade do material (Brito, 2005).

4.2 EFEITOS DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO

Os efeitos que o composto exerce no solo, dependem de vários fatores, como a qualidade do composto, o tipo de solo, o método utilizado na aplicação no solo e as condições ambientais a que o solo é sujeito (Adani, et al., 2006).

Para a evolução da matéria orgânica no solo, podemos considerar dois processos: a degradação ou mineralização e a humificação. Durante a mineralização os microrganismos consomem cerca de 70% a 80% do material orgânico envolvido, transformando-os em CO₂ e H₂O, os restantes 20% a 30% de compostos fenólicos e compostos lenhificados são parcialmente transformados e originam as substâncias húmicas (Filho, et al., 2002).

Na Figura 4.3 encontram-se esquematizados os estágios principais da degradação da matéria orgânica.

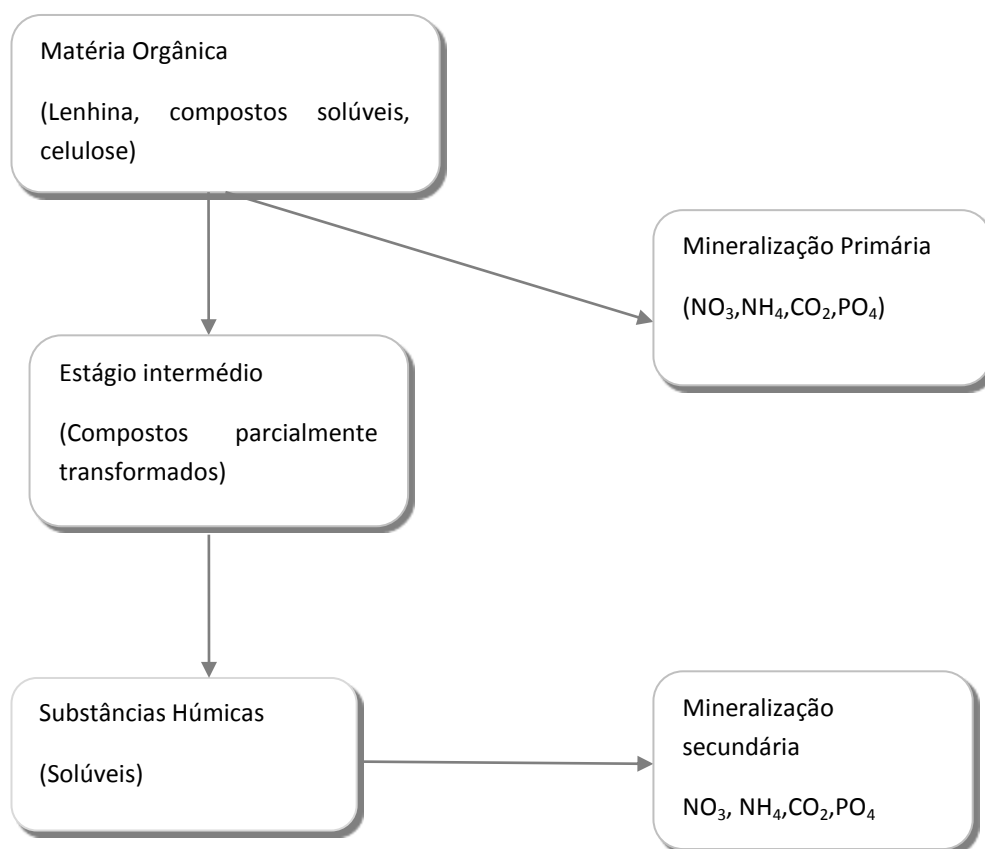


Figura 4.3 - Estágios da decomposição da matéria orgânica [adaptado (FILHO, ET AL., 2002)]

A qualidade do composto obtido após o processo de compostagem também é influenciada por vários fatores como, a natureza do material utilizado no processo, a disponibilidade de oxigénio na pilha de compostagem e o tempo de duração. Segundo Adani (2006) ainda existem poucos estudos relativos aos efeitos de determinados fatores, por exemplo a influência de substâncias húmicas no solo que é um fator importante para o uso de composto na agricultura, sendo importante também o conhecimento das estruturas químicas de todas as frações húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas). Tudo isto pode ajudar na compreensão dos efeitos dos agentes orgânicos na matéria orgânica no solo

Durante o processo de compostagem são produzidas substâncias húmicas, que representam essencialmente a fração estável do composto orgânico. Estas são apenas sintetizadas durante processos biológicos. As substâncias húmicas são conhecidas por ser vantajosas para os solos, uma vez que mantêm a estabilidade de agregados, evitando a erosão (Smidta, et al., 2008).

A matéria orgânica influencia as propriedades físicas do solo, que são fundamentalmente:

- i) Densidade
- ii) Estruturação
- iii) Arejamento

- iv) Drenagem
- v) Capacidade de retenção de água

A aplicação da matéria orgânica no solo reduz a densidade aparente levando à diminuição da resistência da penetração das raízes no solo. Os solos ricos em matéria orgânica possuem uma baixa densidade quando comparados por exemplo com solos arenosos e solos argilosos.

Durante a degradação da matéria orgânica, os hidratos de carbono permitem às partículas a formação de agregados estáveis que vão ajudar na estruturação do solo quando são aplicados neste. O que acontece é que as partículas primárias (areia, silte e argila) com outros componentes presentes no solo formam agregados através de uma ação mecânica de junção de partículas e um agente aglutinante, a matéria orgânica e a argila, sendo a primeira mais eficiente neste processo (Epstein, et al., 1976).

A matéria orgânica aumenta a capacidade de infiltração da água, pois ao mesmo tempo que proporciona a estruturação e granulação do solo facilita a infiltração da água evitando o escoamento superficial e a erosão (Fernandes, 1999).

A aplicação da matéria orgânica no solo é sem dúvida uma mais valia para a melhoria das características deste.

5 MÉTODOS ANALÍTICOS

A biomassa é um recurso heterogéneo e quimicamente complexo. É muito importante para as pesquisas relacionadas com a utilização da biomassa, como recurso conhecer a sua constituição e composição química, uma vez que estes parâmetros são fundamentais para o uso do potencial da biomassa.

Ao longo do tempo foram desenvolvidos vários métodos para análise de fibras, que foram sofrendo alterações. Muitos desses procedimentos tiveram origem na indústria química da madeira, pasta de papel, e fabrico de papel. Alguns foram adaptados, para poderem ser utilizados com amostras de tecidos vegetais. Desde há vários anos que existem procedimentos analíticos definidos e aprovados pela Association of Analytical Communities Internacional, inicialmente denominada de Association of Official Analytical Chemists, para quantificar a lenhina dos tecidos das plantas, ou métodos químicos padrão para a madeira (Martins, 2009) .

Os métodos existentes para análise de fibras podem ser mais adequados, por exemplo, para uma análise quantitativa e outros podem estar mais relacionados com o estudo da biodegradabilidade.

A literatura existente está relacionada essencialmente a métodos para estudo da lenhina. Em 1985 Giger fez uma revisão sobre as várias análises químicas da lenhina classificando-as em duas categorias principais: Métodos gravimétricos e métodos não gravimétricos.

5.1 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Os métodos gravimétricos consideram o método de hidrólise de ácido sulfúrico a 72%, também conhecido por método de Klason, a oxidação da lenhina por clorito de sódio, a oxidação pelo permanganato de potássio e solubilização da macromolécula em solução ácida de trietilenoglicol.

O método mais utilizado é o método de lenhina Klason (LK) ou 72% (v/v) de H_2SO_4 . Este método foi desenvolvido por Klason no século XX, e utiliza 64% a 72% de H_2SO_4 para dissolver os polissacarídeos, deixando a lenhina com resíduo insolúvel.

O procedimento existente para a madeira seca envolvia a trituração da amostra (0,5 mm a 1,0 mm) e uma extração prévia com solventes para remoção de materiais insolúveis na solução ácida que poderiam interferir.

Para a obtenção de fibra foi proposto por Van Soest e Goering, a utilização de uma extração com detergente ácido (DA), em que é obtido essencialmente celulose e lenhina com pequenas quantidades de pectinas e xilanos. Previamente os contaminantes podem ser removidos com uma extração prévia com detergente neutro (DN). Quando se verificava a existência de um elevado teor de contaminantes Van Soest e Goering recomendavam o uso da oxidação com

permanganato, para a remoção da lenhina, uma vez que esta é solúvel nestas condições, deixando assim os contaminantes, dado que são insolúveis nestas condições ver Figura 5.1.

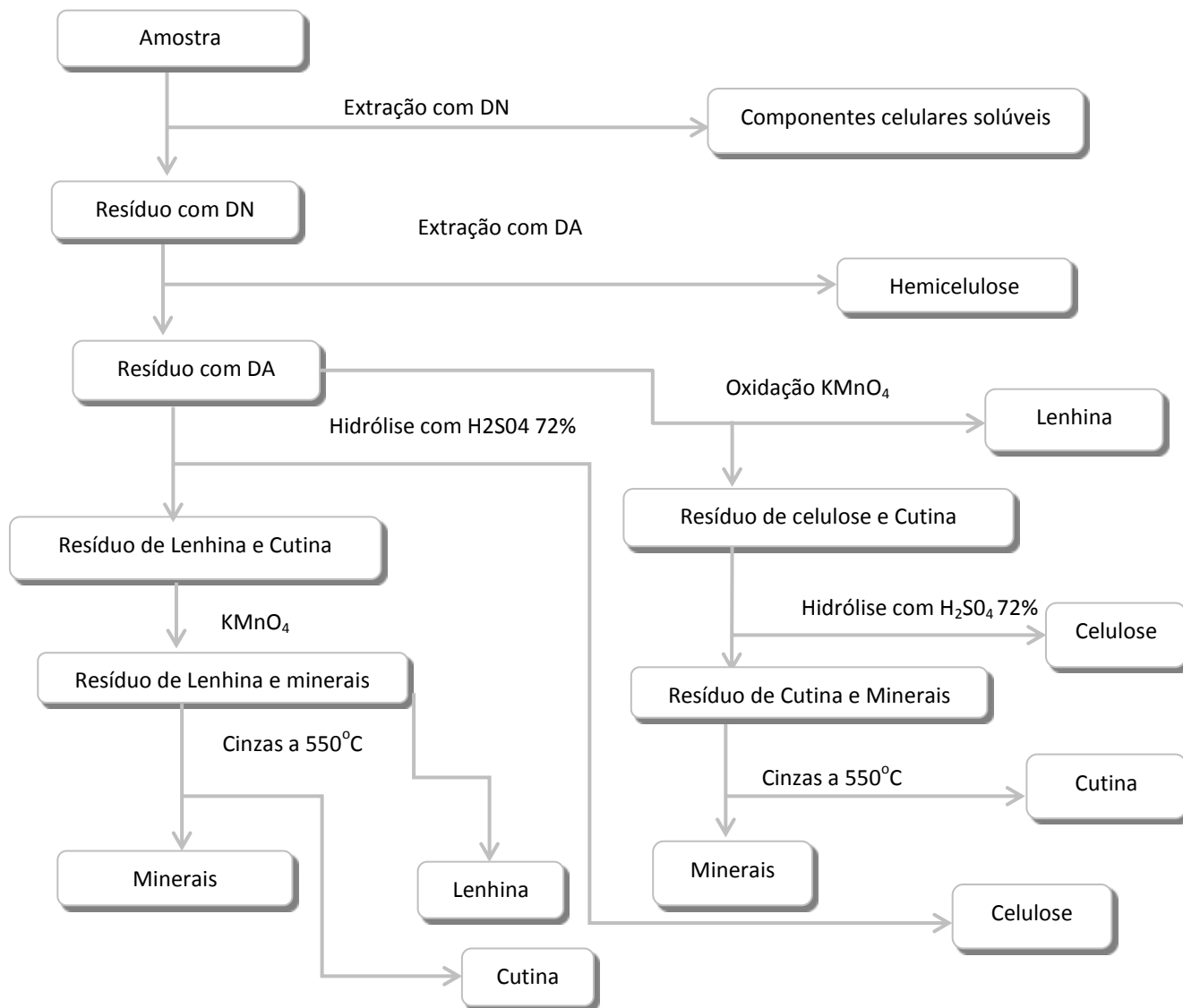


Figura 5.1 – Esquema das etapas analíticas para a determinação dos principais componentes de fibra [adaptado (SANTANA, ET AL., 2006)]

Um dos métodos mais utilizados para a análise fibras é o método de Van Soest foi desenvolvido no ano de 1967 nos laboratórios do USDA e fraciona os componentes fibrosos. Este método de análise utiliza reagentes denominados de detergentes neutros e detergentes ácidos e divide os nutrientes dos tecidos vegetais em dois grupos:

-Estimativa da fração da parede celular (celulose, hemicelulose e lenhina) - Compreende frações solúveis em detergente neutro (DN).

-Estimativa da fração menos digestível da parede celular (celulose e lenhina) - Compreende a fibra em detergente ácido (DA) que é a fração insolúvel.

O método de detergente ácido foi desenvolvido como uma alternativa ao método de Klason (Van Soest, 1967) que é o método mais utilizado para a determinação de lenhina de material animal. Num estudo efetuado foi demonstrado que a concentração de lenhina klason para forrageiras era 2-5 vezes maior relativamente a concentração de lenhina determinada pelo método de detergente ácido. (G. Jung, et al., 1999)

O método de hidrólise de ácido sulfúrico foi dividido em lenhina de Klason e em detergente ácido. A diferença entre os dois é que no método de detergente ácido a amostra é previamente tratada com solução de detergente ácido. Ambos os métodos possuem desvantagens, no entanto, pensa-se que o método de detergente ácido tem menos limitações.

Na tentativa para resolver o problema relativo à contaminação com proteína no método de detergente ácido, utilizou uma solução de detergente com pH ácido, para obter preparações de parede celular antes do tratamento com ácido sulfúrico, no entanto, também neste caso não foi conseguida a remoção total do azoto. Uma possível maneira de contornar a situação seria efetuar a medição do conteúdo proteico e a realização das devidas correções (Santana, et al., 2006).

A estrutura química e as propriedades da biomassa podem ser alteradas com a aplicação das extrações com reagentes aquosos ou solventes orgânicos. Para além disto os métodos aplicados podem ser demorados e dispendiosos o que nos remete para a procura de métodos mais eficiente e menos dispendiosos (S.Kelley, et al., 2003).

5.2 MÉTODOS NÃO GRAVIMÉTRICOS

Os métodos não gravimétricos incluem os métodos por espectroscopia de raios infravermelhos e os baseados nas propriedades óticas das fibras.

A espectroscopia de infravermelhos (IV) é a técnica direcionada para a determinação de fenóis, incluindo a lenhina em amostras de parede celular. Esta técnica usa técnicas melhoradas. A elevada sensibilidade da espectroscopia de IV permite comparar amostras e determinar semelhanças ou diferenças estruturais e de composição (Martins, 2009).

A espectroscopia de infravermelho próximo (grama do espectro eletromagnético que se encontra entre o visível e os comprimentos de onda infravermelho). Esta técnica tem sido usada para

determinar a concentração de componentes das plantas (óleos, proteínas, fibra total e etc.) e correlaciona a concentrações específicas do componente medido, usando como referência os métodos de química húmida (Martins, 2009).

A espectroscopia dedica-se à análise comparativa das diferentes intensidades, emitidas ou absorvidas por uma determinada substância.

Uma das vantagens da utilização das técnicas espectrais é o fato de as amostras não serem submetidas a alterações químicas.

5.3 MÉTODOS ENZIMÁTICOS

Nos métodos anteriores, as amostras eram normalmente trituradas e submetidas a extrações com água e solventes orgânicos. Estes tratamentos removiam lípidos, proteínas, pigmentos, hemicelulose, celulose, lenhina nos materiais naturais habituais existentes nas plantas tais como, algodão e madeira.

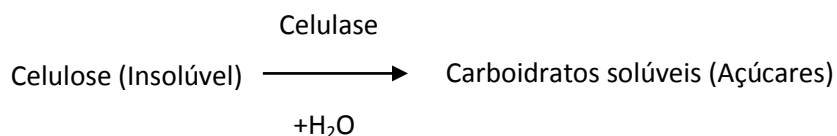
Um dos métodos a ter em consideração é o método enzimático, esta alternativa pode ser uma boa opção devido a sua especificidade e suavidade na remoção dos diferentes componentes de fibras.

- Celulose

Para a extração da celulose por exemplo é utilizada a enzima celulase, que atua especificamente nos açúcares C₆ dos polímeros, os restantes componentes são separados como resíduos insolúveis não celulósicos. Os açúcares hidrolisados e solúveis podem ser um ou mais dos mono-, di, tri, até aos hexa-sacarídeos de glicose. Estes são determinados colorimetricamente através de métodos para açúcares totais ou para açúcares redutores³.

Segundo Halliwell, é preferível implementar este método em amostras moídas finamente, independentemente de haver extração com produtos químicos ou produtos de hidrólise enzimática para a determinação de celulose em material biológico.

Para a hidrólise da celulose o princípio é o seguinte:



³ Açúcar redutor -Um açúcar redutor é qualquer açúcar que, em solução básica, forma algum aldeído ou cetona. Disto segue que o açúcar atua como um agente redutor, por exemplo na reação de Maillard e reação de Benedict. Os principais açúcares redutores são frutose, glicose, maltose e lactose.

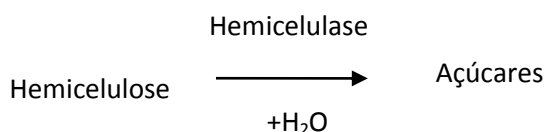
- Hemicelulose

Relativamente à hemicelulose o material vegetal pode libertar esta antes ou após a deslenhificação⁴, não libertando celulose, quando extraída com solução aquosa alcalina, ou em alguns casos, apenas com água. Geralmente a fração de hemicelulose é mais facilmente removida após a lenhificação para isolar a holocelulose⁵. A deslenhificação, também ajuda a minimizar a contaminação com impurezas de lenhina nas frações hemicelulose isolada.

A determinação da hemicelulose através da hidrólise enzimática nos constituintes dos açúcares permite a determinação da hemicelulose total através de preparações com hemicelulase bruta e hemicelulose individual através da utilização de preparações de hemicelulase puras.

A eficácia da determinação, quando é aplicada aos componentes de hemicelulose individual é determinada pelo grau de pureza da hemicelulase, portanto, a especificidade da preparação enzimática.

Este método consiste essencialmente na hidrólise de açúcares não redutores, sendo o poder de redução determinado colorimetricamente e assenta no seguinte princípio (Halliwell, et al., 1984).



⁴ Deslenhificação- Remoção da lenhina através de métodos químicos ou enzimáticos (Halliwell, et al., 1984)

⁵ Holocelulose – Resíduo constituído essencialmente por celulose e hemicelulose de material vegetal restante após a remoção de lípidos por extração com solventes orgânicos, proteínas e carboidratos solúveis em água incluindo alguns polissacarídeos, pectinas e lenhina (Halliwell, et al., 1984).

6 METODOLOGIA DE TRABALHO

No capítulo seis será abordada a metodologia efetuada ao longo do presente estudo. Este assenta em dois subcapítulos i) e ii):

i) Metodologia de campo

Este subcapítulo contém todo o procedimento desde a recolha do sub-coberto vegetal na floresta, até às amostragens e monitorizações efetuadas ao longo do tempo.

ii) Análise das amostras de biomassa em laboratório

Subcapítulo que inclui toda a componente laboratorial com os procedimentos e análise efetuadas às amostras.

Inicialmente procedeu-se à recolha do sub-coberto vegetal, para que posteriormente fossem constituídas três pilhas de biomassa junto ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Estas foram constituídas em estruturas construídas para o efeito, e a biomassa foi sujeita a monitorização de parâmetros ambientais tais como a temperatura e o CO₂, assim como. Também foram recolhidas várias amostras ao longo do período, para as análises laboratoriais, que serão descritas no subcapítulo 6.2.

6.1 METODOLOGIA DE CAMPO

A metodologia de campo inclui as várias etapas realizadas desde a recolha do sub-coberto vegetal até à constituição das pilhas de biomassa que foram designadas de compostores. Nesta seção serão descritos os procedimentos efetuados e todas técnicas de amostragens preponderantes e inerentes a estes.

Inicialmente foi recolhida como se ilustra na Figura 6.1 uma pilha de biomassa na floresta em Salreu, na região de Aveiro. Esta foi constituída por várias espécies do sub-coberto vegetal presente no local, que incluía essencialmente eucalipto, pinheiro, tojo e silva. De seguida efetuou-se o transporte da pilha para o Campus da Universidade de Aveiro onde foi colocada junto ao departamento de Ambiente e Ordenamento na Figura 6.2.

Nesse local foram constituídos três estruturas (compostores), que foram preenchidas com biomassa destrocada. O material destrocado foi previamente pesado e colocado nos compostores.



Figura 6.1- Pilha de biomassa recolhida na floresta



Figura 6.2- Local onde foram constituídos os compostores

6.1.1 CONSTITUIÇÃO DOS COMPOSTORES

A pilha de biomassa recolhida foi sujeita a um destroçamento que foi efetuado com recurso a um triturador na Figura 6.3.



Figura 6.3 – Triturador de ramos de poda Honda GX2709 cv

Para a deposição da biomassa destroçada foram construídas duas estruturas (compostor 1 e 2) e um compostor disponível no mercado (compostor 3). Anteriormente à deposição da biomassa, esta foi pesada numa balança digital com gama de (0 - 12,000 kg). Para a pesagem da biomassa recorreu-se a uma caixa de aproximadamente 20 dm³ que foi previamente tarada; esta foi preenchida com biomassa já destroçada, pesada e depositada no respetivo compostor. Este procedimento foi repetido até atingirem a altura desejada.

Os compostores foram constituídos em diferentes datas devido às condições atmosféricas que se verificavam não permitirem a recolha de biomassa suficiente para constituição dos três compostores ao mesmo tempo. Assim sendo, ficaram sujeitos a condições climatéricas distintas nas várias fases de degradação de biomassa.

O compostor 1 foi construído na data de 17 de novembro de 2010, uma vez que as condições atmosféricas que se verificavam na altura não permitiram recolher biomassa suficiente para a constituição dos compostores 2 e 3, só mais tarde no dia 1 de Fevereiro de 2011 foram constituídos o compostor número 2 e o compostor número.

A estrutura dos compostores distinguiu-se nos seguintes aspetos:

- i) Contato da biomassa com o solo
- ii) Exposição da biomassa à pluviosidade, radiação solar e vento

- Compostor 1

O compostor foi constituído por um cilindro em rede plástica de diâmetro de 60 cm e altura de 90 cm preso a uma base porosa em plástico, Figura 6.4, de forma que a biomassa também ficou em contacto com o solo e sujeita às condições climatéricas do local.

- Compostor 2

Este compostor foi constituído, por uma estrutura igual à estrutura do compostor 1 e com a mesma dimensão.

A base do cilindro foi envolta numa manga plástica e suspensa em cima de duas traves, mas com uma pequena inclinação, proporcionando a recolha da água de percolação da água da chuva, Figura 6.5l.

- Compostor 3

O terceiro compostor foi constituído na mesma data que o compostor 2, mas neste a biomassa foi colocada numa estrutura diferente dos restantes. Foi utilizado um compostor que se encontra disponível no mercado (compostor doméstico OHO de 325 litros), em plástico e tapado ver na Figura 6.6. uma vez que este compostor se encontrava fechado, optou-se por efetuar o controlo do teor de humidade, adicionando água quando necessário. A correção da humidade foi efetuada para 0,55 g H₂O.g btq, para isso procedia-se a determinação do teor de humidade e a partir deste era efetuada a correção.

A base deste compostor era igual à dos interiores e neste caso a biomassa ficou em contato com o solo, mas não ficou sujeita as condições climatéricas do local.



Figura 6.4-Compostor 1



Figura 6.5 – Compostor 2



Figura 6.6 – Compostor 3

6.1.2 MONITORIZAÇÃO DOS COMPOSTORES

Foram monitorizados as variáveis ambientais CO_2 , temperatura e o parâmetro da altura da biomassa no compostor.

- Temperatura

Este parâmetro assentou em dois tipos de monitorização, um registo manual com recurso ao medidor TESTO, com termopar tipo K acoplado em que o sensor foi introduzido no compostor em contacto com a biomassa durante alguns minutos, sendo a medição efetuada em vários pontos assinalados ver na Figura 6.7. Foi também monitorizada a temperatura ambiente. No outro tipo de monitorização foi efetuada um registo automático de hora a hora da medição de temperatura com um termopar introduzido na biomassa no centro do compostor, numa posição fixa

As leituras manuais foram efetuadas inicialmente com uma maior frequência, uma vez que este parâmetro é de extrema importância para a análise das fases de degradação de biomassa.

Quando se procedia à monitorização manual da temperatura nos compostores, foram anotadas as condições climatéricas que se verificavam no dia da medição. Uma vez que estas influenciavam por vezes as temperaturas obtidas.

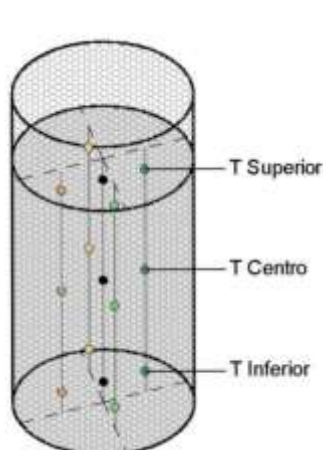


Figura 6.7- Esquema de monitorização manual da temperatura nos vários pontos de amostragem

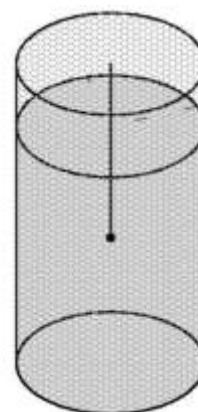


Figura 6.8– Esquema da monitorização da temperatura com termopar fixo

A monitorização automática da temperatura no primeiro composto que foi realizada e auxílio de termopares fixos foi inicialmente efetuada em três pontos centrais, uma vez que havia termopares disponíveis para efetuar este tipo de medição. Os três pontos, denominaram-se T_1 , T_2 , T_3 e T_{amb} localizavam-se à superfície (5 cm abaixo da superfície da biomassa), no centro e no fundo do composto (5 cm acima do solo) respetivamente e T_{amb} .

Quando foram constituídos os restantes compostores, a medição passou a ser feita com um termopar por composto. Este foi colocado no centro de cada composto, a meio da altura entre a base e o topo da biomassa.

- CO_2

Os valores de CO_2 foram obtidos com o auxílio de um medidor VAISALA ver Tabela 6.2 e sistema de sucção. As medições foram efetuadas colocando a sonda no centro do composto a várias alturas como se ilustra Figura 6.9.

- Altura da biomassa no composto

A monitorização deste parâmetro permitiu avaliar a variação da altura da biomassa nos compostores. A medição foi efetuada com o auxílio de uma fita métrica desde a base dos compostores até à altura da biomassa como se encontra exemplificado na Figura 6.10.

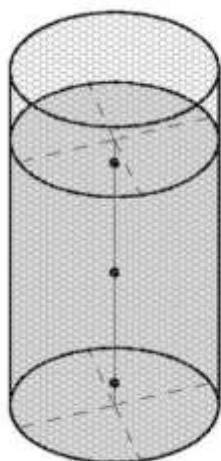


Figura 6.9 - Esquema da monitorização do CO₂ no compostor nos pontos de amostragem

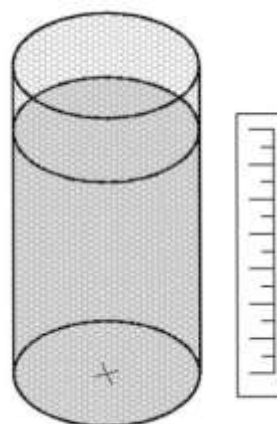


Figura 6.10 - Esquema da monitorização da altura da biomassa no compostor

Para além de todos os parâmetros monitorizados, foi efetuada a consulta de dados (Precipitação total) da estação meteorológica do campus da universidade de Aveiro.

6.1.3 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

A recolha de amostras ao longo do tempo nos compostores é um passo essencial e muito importante para realização de um estudo deste tipo.

A metodologia da amostragem é um aspeto muito importante, pois deve conduzir à obtenção de amostras representativas dos parâmetros em avaliação.

As experiências de degradação de biomassa nos compostores descritos, realizaram-se à escala piloto designando sistemas racionais heterogéneos no espaço relativamente a vários parâmetros (humidade, teor inertes) dificultando a obtenção de amostras representativas.

No presente estudo, a metodologia de amostragem decorreu em três formas diferentes e em momentos diferentes:

- i) Início do processo
- ii) Ao longo do processo (intermédias)
- iii) No final do processo

- Amostras recolhidas no início

As amostras iniciais recolhidas resultaram do material que teve origem no destroçamento da biomassa. O material recolhido foi pesado e colocado numa caixa tarada. A caixa foi identificada,

sendo o seu peso monitorizado até peso constante para a determinação do peso seco ao ar e posteriores análise em laboratório.

- Amostras intermédias

As amostras de biomassa foram recolhidas com auxílio de uma pá de jardim num determinado ponto a uma altura específica, foram pesadas e guardadas numa caixa torda para secarem até peso constante. A abertura que foi formada na biomassa, devido à recolha da amostra, foi tapada com o material restante do compostor.

- Amostras finais

Ao longo do período de degradação o material contido nos compostores sofreu alterações mas também estratificou horizontalmente e verticalmente, e para se poder avaliar as diferenças existentes em toda a biomassa foi necessário recolher várias amostras. Assim, optou-se por fazer uma amostragem do material dos compostores, por estratos horizontais, de forma a poder avaliar as diferenças existentes a nível de degradação da biomassa nas diferentes camadas do compostor.

As amostras finais foram recolhidas quando se deu por encerrada a exposição dos compostores às condições do local. Os compostores foram desmontados, de maneira a que se procedesse à recolha das amostras. Tal, implicou um planeamento para a realização deste procedimento, para isso foi medida a altura dos compostores, em que foi definida a altura das camadas que foram amostradas. Estabelecendo-se quatro camadas de amostragem, equidistantes, uma junto ao fundo do compostor, duas intermédias e uma no topo do compostor.

A recolha efetuou-se a diferentes alturas da biomassa como se encontra representado na Figura 6.11, as amostras foram retiradas com o auxílio de uma régua em acrílico com uma altura de 7 cm, para que a camada recolhida tivesse a altura pretendia, neste caso de 7 cm.

A biomassa referente a cada uma das quatro camadas foi pesada colocada em caixas de cartão identificadas com a nomenclatura referente a cada amostra. As caixas foram sempre previamente pesadas e taradas para se poder efetuar a pesagem da respetiva amostra. As amostras foram guardadas, sendo monitorizada a massa até peso constante.

A biomassa que restou entre as camadas recolhidas foi pesada num dinamómetro. Para pesagem foi necessário proceder à utilização de um saco de grandes dimensões para a facilitar a pesagem, sendo anteriormente tarado.

Como já foi referido as amostras correspondentes às camadas foram guardadas em caixas de cartão, também estas isoladas da incidência do sol, num local à temperatura ambiente. Quando o peso das amostras se manteve constante procedeu-se à técnica designada de quarteamento que foi executado segunda norma CEN/TS 1478:2005 (E).

A técnica de quarteamento (quartilha) é um processo de redução do tamanho da amostra a uma pequena porção possível de análise laboratorial e representativa da amostra original.

O material de cada amostra foi inicialmente homogeneizado através do revolvimento da biomassa e quarteado consecutivamente até à obtenção da quantidade da amostra pretendia. A amostra resultante do quarteamento foi submetida à moagem e à preservação a que todas as amostras foram sujeitas.

O quarteamento aplicado às amostras recolhidas dos compostores foi o procedimento mais adequado para retirar uma amostra qualitativa, uma vez que, existia uma grande quantidade de biomassa para amostrar foi necessário recorrer a esta técnica para analisar qualitativamente a amostra.

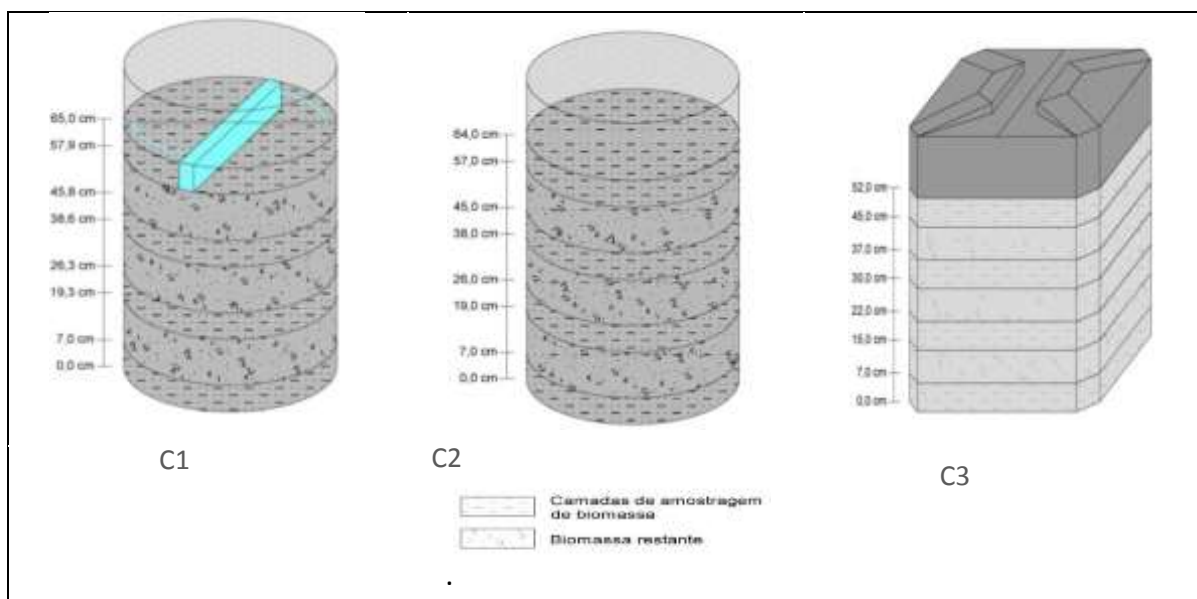


Figura 6.11- Amostragem dos compostores

Na Figura 6.12 podemos observar o procedimento do quarteamento da biomassa efetuada às amostras das camadas resultantes dos compostores.



Figura 6.12 – Quarteamento das amostras de biomassa

6.1.1 METODOLOGIA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para posteriores análises laboratoriais às amostras recolhidas nos diferentes momentos e diferentes compostores foi estabelecida uma nomenclatura específica, para a sua identificação. Este procedimento facilitou na organização simplificando a identificação das diferentes amostras.

Na Tabela 6.1 pode-se observar a nomenclatura que foi utilizada para a identificação das amostras.

Tabela 6.1 - Nomenclatura para identificação das amostras de biomassa

Caracterização	Nomenclatura	Descrição
Amostras de biomassa destrozada retiradas dos compostores com $C_j=1,2$ e 3 , sendo j os compostores	$C_j A_i$	Amostra inicial
	$C_j A_1$	1ª Amostra intermédia
	$C_j A_2$	2ª Amostra intermédia
	$C_j A_f C_1$	Amostra final camada 1
	$C_j A_f C_2$	Amostra final camada 2
	$C_j A_f C_3$	Amostra final camada 3
	$C_j A_f C_4$	Amostra final camada 4

6.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM LABORATÓRIO

Nesta secção serão descritos todos os procedimentos laboratoriais efetuados, que incluem protocolos experimentais e métodos que foram utilizados para as análises efetuadas às amostras de biomassa.

Os procedimentos basearam-se em métodos e normas europeias existentes. No entanto, por vezes foram efetuadas adaptações para um melhor ajustamento às características da biomassa, uma vez que, dependendo destas nem sempre é possível seguir à risca os protocolos e métodos estandardizados.

Tabela 6.2- Parâmetros e métodos analíticos utilizados

Procedimento	Parâmetro	Métodos de Análise	Normas
Amostragem	Quarteamento		
Caracterização da biomassa	Temperatura	Registo manual com medidor TESTO, com termopar tipo K acoplado e registo automático com data logger Testo 175-t3 (com termopar tipo k acoplado)	
	CO ₂	Medidor GM70 da VAISALA com sensor CARBOCAP (NDIR) e sistema de sucção	
	Taxa de abatimento	Fita métrica de 5 m	
	Massa	Pesagem em dinamómetro, balança analítica e balança de precisão Secagem ao ar e posterior	
	Humidade	Determinação da humidade residual em estufa	CENT/S 14774-3
	Sólidos voláteis	Incineração da amostra, na mufla a 550°C	CENT/S 14777-5
	Azoto Kjeldahl (NH ₃ + N _{org})	Digestão ácida seguida de destilação e posterior titulação	Aplicação NA 300/09 DA Foss
	Magnésio, cálcio, sódio e potássio	Espectrofotometria de absorção e emissão atómica	
	Fibra:		
	Hemicelulose	Extração com DN e hidrólise com hemicelulase	
	Celulose	Extração com DA e hidrólise com celulase	
	Lenhina	Lenhina de Klason	
	PCS	Determinação no calorímetro CAL2K- ECO	

As amostras foram recolhidas em diferentes períodos de tempo que constam na Tabela 6.3. No primeiro compostor foram retiradas sete amostras e do compostor 2 e 3 foram apenas seis.

Tabela 6.3- Datas de amostragem da biomassa

Amostras	C1	C2	C3
Cj A _i	17-11-2010	28-01-2011	28-01-2011
Cj A ₁	20-12-2010	-	-
Cj A ₂	17-03-2011	17-03-2011	17-03-2011
Cj A _f c ₁	22-06-2011	21-06-2011	16-06-2011
Cj A _f c ₂	22-06-2011	21-06-2011	16-06-2011
Cj A _f c ₃	22-06-2011	21-06-2011	16-06-2011
Cj A _f c ₄	22-06-2011	21-06-2011	16-06-2011

6.2.1 DETERMINAÇÃO DO PESO SECO AO AR

A secagem ao ar é o procedimento em que o teor de humidade é reduzido nos vários materiais, que pode variar, dependendo dos processos utilizados e da duração temporal destes. A madeira contém humidade que se encontra retida entre as fibras (canais condutores), só podendo sair para o exterior através de difusão. No entanto, este processo é lento, o que pode levar a que a madeira aparentemente esteja seca (seca à superfície), mas ainda se encontrar húmida no interior.

O teor de humidades é um parâmetro importante que deve ser tido em consideração uma vez que este permite determinar a variação de massa seca e uma vez retirada a humidade a amostra pode ser comparada com outros resultados na mesma base seca (bs) sem que o teor de humidade interfira.

Uma vez retirada a humidade as amostras estavam preparadas para ser moídas e posteriormente armazenadas sem que as suas propriedades se alterassem.

Como já foi referido anteriormente todas as amostras de biomassa recolhidas dos compostores foram armazenadas em caixas de cartão previamente pesada numa balança com precisão de 0,01 g. As caixas de cartão com a biomassa foram guardadas em laboratório em local sem incidência direta de sol. Estas foram pesadas semanalmente até obtenção de peso constante

Quando a massa estabilizou efetuou-se a moagem da amostra no moinho Cutting Mill pulverisette 15 que podemos ver na Figura 6.13, a moagem foi efetuada utilizando um crivo de 1mm.

Após a moagem, a biomassa foi guardada e colocada em recipientes previamente identificados e isolados, para manter as condições de humidade. Sendo a maioria das análises laboratoriais realizadas a partir do material obtido após a moagem.



Figura 6.13- Moinho utilizado na moagem da biomassa

A determinação do peso seco ao ar, foi obtida através Equação 6.1.

$$w_{w,sa} \left[\frac{gH_2O}{g\ btq} \right] = \frac{P_0 - P_i}{P_0} \quad \text{Equação 6.1.}$$

Onde,

P_0 – Massa de amostra inicial, g

P_i – Massa de amostra no final da secagem ao ar, g

e,

$$W_{w,sa} \left[\frac{g\ H_2O}{g\ bsa} \right] = \frac{w_{w,sa}}{1 - w_{w,sa}} \quad \text{Equação 6.2.}$$

Onde,

$W_{w,sa}$ – Razão de humidade após secagem ao ar

6.2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE A 105°C

Após ter sido determinado o peso seco ao ar, procedeu-se a determinação do peso seco a 105°C que permitiu retirar a totalidade de água que ainda se encontrava na biomassa. Uma vez que a secagem ao ar não permite a remoção total da água contida nas amostras, efetuou-se a secagem na estufa para a determinação do teor de humidade total, para posterior conversão em base seca.

O procedimento utilizado baseou-se na norma CEN/TS 14774-1. Para a secagem efetuada na estufa foram pesados cerca de 3g de amostra de biomassa seca ao ar moída, e colocadas na estufa em cadinhos previamente pesados e tarados. Os cadinhos ficaram por períodos de 60 minutos até que a variação de peso não excedesse uma variação de 0,2% de acordo com a norma. O período necessário para a secagem foi de cerca de três a quatro horas até que a massa permanecesse constante.

Após a secagem na estufa a 105°C, a determinação do teor humidade residual foi obtido através da Equação 6.3.

$$w_{w,Hr} \left[\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ bsa}} \right] = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Equação 6.3}$$

Em que,

m_i – Massa da amostra antes da estufa, g

m_f – Massa da amostra após a estufa, g

A razão de humidade residual da amostra seca ao ar vem dada pela Equação 6.4

$$W_{w,Hr} \left[\frac{g \text{ H}_2\text{O residual}}{g \text{ bs}} \right] = \frac{w_{w,Hr}}{1 - w_{w,Hr}} \quad \text{Equação 6.4}$$

A remoção da totalidade da água presentes nas amostras na estufa permitiu calcular a razão humidade total, W_w , através da Equação 6.5 e o teor de humidade total em base tal e qual (btq) através da Equação 6.6.

$$W_w \left[\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ bs}} \right] = \left(\frac{W_{w,sa}}{1 - w_{w,Hr}} \right) + w_{w,Hr} \quad \text{Equação 6.5}$$

$$w_w \left[\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ btq}} \right] = \frac{W_w}{1 + W_w} \quad \text{Equação 6.6}$$

No final do processo foram recolhidas amostras, de acordo com o procedimento descrito no ponto 6.1.3, foram determinados os teores de humidade para cada camada. O cálculo da estimativa do teor de humidade total global de cada composto recorreu á Equação 6.7.

$$w_{w,c} \left[\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g amostra btq}} \right] = \left(\frac{A_1 + \frac{M_1}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_1 + \left(\frac{\frac{M_1}{2} + A_2 + \frac{M_2}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_2 + \left(\frac{\frac{M_2}{2} + A_3 + \frac{M_3}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_3 + \left(\frac{\frac{M_3}{2} + A_4}{M_{\text{total}}} \right) w_4 \quad \text{Equação 6.7}$$

Onde,

$A_{1,...,4}$ - Massa das amostras de biomassa das diferentes camadas, g

$M_{1,...,3}$ - Massa da restante biomassa entre as respetivas camadas, g

M_{total} - Massa total final retida dos compostores, g

w_i - Fração de humidade das respetivas camadas, g $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{g}^{-1} \text{btq}$

A humidade total de cada composto pode ainda ser determinada através de uma média ponderada ver na Equação 6.8 que neste caso revela valores aproximados aos obtidos através da Equação 6.7.

$$w_{w,c} \left[\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g btq}} \right] = \left(\frac{w_{w1} + 2w_{w2} + 2w_{w3} + w_{w3}}{6} \right) \quad \text{Equação 6.8}$$

6.2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS A 550°C

O teor de cinza consiste no material inorgânico que sendo inerte não é consumido durante o processo de degradação da biomassa, permanecendo a sua massa constante. O conhecimento do teor de cinzas é também importante para a conversão de resultados, que seja necessário obter numa base seca sem cinzas (bssc) ou numa base de cinzas constante (bcc).

O teor de cinzas foi determinado na mufla a uma temperatura de (550°C±10°C), seguindo o procedimento da norma CEN/TS 14775.

Para a determinação do teor de cinzas, procedeu-se à pesagem de cerca de 1 g de amostra seca resultante da determinação do teor de humidade, para os cadinhos calcinados e tarados previamente. De seguida procedeu-se à incineração das amostras na mufla a (550°C±10°C), em que a temperatura foi aumentada gradualmente até 250°C durante 50 minutos, e mantida a esta temperatura durante 60 minutos. Após este período de tempo iniciam-se os incrementos de 100°C

de 20 em 20 minutos até atingir os 550°C, permanecendo a essa temperatura durante 120 minutos. Por fim, quando a incineração termina, os cadinhos são retirados com cuidado da mufla, para que não ocorra perda de cinza.

O teor de cinzas w_z foi determinado a partir da Equação 6.9.

$$w_z \left[\frac{\text{g cinza}}{\text{g bs}} \right] = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Equação 6.9}$$

Onde,

m_i – Massa da amostra antes da mufla, g

m_f – Massa da amostra após a mufla, g

A fração de cinzas global em base seca, $w_{z,c}$, nos compostores foi determinada a partir da fração de cinzas presente em cada camada do respetivo compostor de acordo com a Equação 6.10.

$$w_{z,c} \left[\frac{\text{g cinza}}{\text{g amostra bs}} \right] = \left(\frac{A_1 + \frac{P_1}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_{z_1} + \left(\frac{\frac{P_1}{2} + A_2 + \frac{P_2}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_{z_2} + \left(\frac{\frac{P_2}{2} + A_3 + \frac{P_3}{2}}{M_{\text{total}}} \right) w_{z_3} + \left(\frac{\frac{P_3}{2} + A_4}{M_{\text{total}}} \right) w_{z_4} \quad \text{Equação 6.10}$$

Onde,

$A_{1,...,4}$ – Massa das amostras de biomassa das diferentes camadas, g

$P_{1,...,3}$ – Massa da restante biomassa entre as respetivas camadas, g

M_{total} – Massa total final retida dos compostores, g

$w_{z_{Ri}}$ – Fração cinza em base seca das respetivas camadas, g cinza. g⁻¹ bs

Tal como para a determinação da humidade total, a fração de cinzas global dos compostores pode ser calculada através de uma média ponderada através da Equação 6.11.

$$w_{z,c} \left[\frac{\text{g cinza}}{\text{g bs}} \right] = \left(\frac{w_{z_1} + 2w_{z_2} + 2w_{z_3} + w_{z_4}}{6} \right) \quad \text{Equação 6.11}$$

O teor de sólidos voláteis global de cada compostor, $w_{sv,c}$, foi determinado a partir da Equação 6.12.

$$w_{SV} \left[\frac{g \text{ SV}}{g \text{ bs}} \right] = 1 - w_{Z,C} \quad \text{Equação 6.12}$$

Atendendo ao objetivo do trabalho (utilização d biomassa como condicionador de solos) pode-se calcular o grau de degradação de sólidos voláteis nas várias camadas (X_{SV}), a partir do conceito de cinza constante. Inicialmente determinou-se a fração de sólidos voláteis em base de cinza constante ($w_{SV,cc}$) de acordo com a Equação 6.13

$$w_{SVcc,t} \left[\frac{g \text{ SV}}{g \text{ bs}} \right] = w_{SV} \times \frac{w_{Z(t=0)}}{w_{Z(t=t)}} \quad \text{Equação 6.13}$$

O grau de degradação de sólidos voláteis nas camadas dos compostores foi calculado a partir da Equação 6.14.

$$X_{SV} = \frac{w_{SV(t=0)} - w_{SVcc,t}}{w_{SV(t=0)}} \quad \text{Equação 6.14}$$

A conversão de sólidos voláteis global de cada compostor foi calculada com base na pesagem total do material, no início ($M_{t=0}$) e no fim (M_{Total}) e, no valor da massa de sólidos voláteis, inicial e final obtido através da Equação 6.15.

$$\begin{aligned} M_{SV(t=0)} &= M_{t=0} \times (1 - w_{w,C(t=0)}) \times w_{SV,C(t=0)} \text{ e} \\ M_{SVfinal} &= M_{Total} \times (1 - w_{w,C}) \times w_{SV,C} \end{aligned} \quad \text{Equação 6.15}$$

A conversão de sólidos voláteis foi então calculada através da Equação 6.16.

$$X_{SV,C} = \frac{M_{SV(t=0)} \times M_{SVfinal}}{M_{SV(t=0)}} \quad \text{Equação 6.16}$$

Onde,

$M_{SV(t=0)}$ - Massa de sólidos voláteis inicial

$M_{SV\ final}$ - Massa de sólidos voláteis final

6.2.4 FIBRAS

Os componentes da biomassa foram analisados a partir de dois métodos experimentais (método químico e método enzimático), que serão abordados seguidamente.

- Método químico

O método químico utilizado foi o método de Van Soest, que já foi referido anteriormente. Este método utiliza detergentes neutros e detergentes ácidos que dividem as células vegetais. Inicialmente a amostra foi submetida a uma extração com água, seguida de extrações sucessivas com NDF e ADF respetivamente, depois foi hidrolisada com H_2SO_4 e por fim é levada a incinerar a $(500^\circ C \pm 10^\circ C)$.

Este método foi aplicado às amostras obtidas a partir do procedimento de secagem ao ar que foi referido anteriormente. Foi utilizada inicialmente uma massa de cerca de 3g, para o cozimento inicial com água. Após a secagem na estufa retirou-se cerca de 1 g para a realização do restante procedimento, desde as extrações com os detergentes, passando pela hidrólise com o H_2SO_4 até a incineração a amostra na mufla a $(500^\circ C \pm 10^\circ C)$.

A determinação da fração de solúveis (w_s), extratáveis (w_E), fibra (w_F), hemicelulose (w_H), celulose (w_C), lenhina (w_L) e cinzas residuais (w_{cr}) em bs foram obtidos através da Equação 6.17, Equação 6.18, Equação 6.19, Equação 6.20, Equação 6.21, Equação 6.22 e Equação 6.23 respetivamente.

$$w_s = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} \quad \text{Equação 6.17}$$

Onde,

P_0 – Massa de amostra seca antes da extração com H_2O ($\pm 3g$)

P_1 – Massa de mostra seca após a extração com água

$$w_E = \frac{(P_2 - P_3)}{P_3} (1 - w_s) \quad \text{Equação 6.18}$$

P_2 – Massa de mostra seca após a extração com água, g

P₃ – Massa de amostra seca após extração com DN, g

$$w_F = \frac{P_3}{P_2} (1 - w_S) \quad \text{Equação 6.19}$$

$$w_H = \frac{(P_3 - P_4)}{P_3} (1 - w_E)(1 - w_S)$$

Equação 6.20

Onde,

P₃ – Massa de amostra seca após a extração DN, g

P₄ – Massa de amostra seca após extração com DA, g

$$w_C = \frac{(P_4 - P_5)}{P_3} (1 - w_E)(1 - w_S) \quad \text{Equação 6.21}$$

Onde,

P₄ – Massa de amostra seca após extração com DA, g

P₅ – Massa de amostra seca após a hidrólise com H₂SO₄ a 72%, g

$$w_L = \frac{(P_6 - P_5)}{P_3} (1 - w_E)(1 - w_S) \quad \text{Equação 6.22}$$

Onde,

P₅ – Massa de amostra seca após a hidrólise com H₂SO₄ a 72%, g

P₆ – Massa de amostra seca incineração na mufla a 550°C, g

$$w_{Cr} = \frac{P_5}{P_3} (1 - w_E)(1 - w_S) \quad \text{Equação 6.23}$$

- Método enzimático

O método enzimático descrito em detalhe no anexo A foi utilizado para a determinação das fibras tal como o método químico. Este método recorre a enzimas para efetuar a hidrólise dos componentes. Para a determinação da hemicelulose utilizou-se a enzima hemicelulase e para a celulose a celulase.

O procedimento aplicado para a hemicelulose consiste na hidrólise da amostra com a enzima hemicelulase, através da incubação destas com respetivos reagentes. Após a incubação procedeu-se a uma centrifugação que se segue da aplicação de um método colorimétrico, para proceder a medição da absorvância. Relativamente à celulose o procedimento aplicado é semelhante, sendo a enzima a celulase e os reagentes utilizados diferentes. Todo este procedimento foi efetuado segundo o protocolo descrito em anexo.

Para a aplicação deste método foi necessário efetuar alguns ajustes ao método original de modo a conseguir obter resultados viáveis. Para isso o procedimento descrito em anexo foi sujeito a reajustes em algumas etapas do método, uma vez que se percebeu que existiam variáveis como o tempo de incubação, a granulometria que afetavam os resultados dos teores dos componentes.

Este método foi utilizado apenas para a determinação da celulose e da hemicelulose. Relativamente à preparação da massa da amostra procedeu-se ao cálculo da massa recomendada pelo procedimento descrito no anexo A, estimando a massa a partir do teor de celulose e hemicelulose obtido através da aplicação do método químico.

Para efetuar o cálculo da percentagem de celulose e hemicelulose presente na amostra recorreu-se à Equação 6.24 e à Equação 6.25.

$$m_{sH} \text{ [mg xilose equivalente]} = \Delta A \times 3 \times 25 \quad \text{Equação 6.24}$$

Onde,

ΔA – Correção da amostra com o branco

Que pode ser expresso em percentagem em relação à massa da amostra inicial seca.

$$m_{sC} [\mu g] = 0,9 \times \Delta A \times F \times \frac{5}{2} \times 25 \quad \text{Equação 6.25}$$

Onde,

ΔA – Correção da amostra com o branco

F_d - Fator de diluição

Que pode ser expresso em percentagem em relação à massa da amostra inicial seca.

6.2.5 ELEMENTOS SOLÚVEIS DA BIOMASSA

Neste trabalho foram analisados os elementos solúveis magnésio (Mg), cálcio (Ca), sódio (Na), e potássio (K). A análise destes elementos químicos foi efetuada aos filtrados recolhidos através da filtração efetuada á amostra após a extração com água durante o procedimento para a determinação das fibras (método químico)

Os filtrados recolhidos após a extração com água foram colocados em balões volumétricos de um litro e preenchidos até à marca com água destilada. Posteriormente o filtrado foi transferido para frascos de plástico que foram conservados em pH ácido e armazenados no frigorífico a uma temperatura de 8°C

Os métodos utilizados para a determinação dos metais (Ca, Mg, Na e K) foram a espectrofotometria por absorção atómica para o Ca, Mg e Na e o K foi determinado por espectrofotometria por emissão atómica. O potássio foi determinado por emissão atómica uma vez que o sinal de leitura é mais estável na emissão do que na absorção. O procedimento efetuado encontra-se descrito pormenorizadamente no anexo A.

A fração mássica dos elementos solúveis na biomassa foi obtida pela Equação 6.26.

$$E_s = \frac{C_s}{P_0} \times 1000 \quad \text{Equação 6.26}$$

Onde,

C_s - Concentração do elemento solúvel, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

P_0 - Massa de amostra seca antes da extração com água com 1L de água

A percentagem de variação foi calculada através da Equação 6.27.

$$\% \text{ Variação} = \frac{E_{S_i} - E_{S_f}}{E_{S_i}} \times 100 \quad \text{Equação 6.27}$$

Onde,

E_{Si} - Concentração de elementos solúveis inicial, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bs

E_{Sf} - Concentração de elementos solúveis final, , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bs

6.2.6 AZOTO KJELDAHL

Foi também analisado o azoto kjeldahl através do equipamento de KJE LTECK 1026. O procedimento efetuado encontra-se descrito no anexo A e a percentagem mássica de azoto na biomassa foi determinada pela Equação 6.28.

$$\%N = \frac{14,01 \times \left(\frac{\text{ml titulado da amostra}}{\text{g da amostra}} - \frac{\text{ml titulado do branco}}{\text{g da amostra}} \right) \times \text{molaridade da solução ácida}}{\times 10} \quad \text{Equação 6.28}$$

O azoto kjeldahl foi efetuado para as amostras iniciais e para as amostras finais (camada1 e camada 4).

6.2.7 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico é um parâmetro de extrema importância no dimensionamento e eficiência do processo de combustão da biomassa florestal.

Neste trabalho foram efetuados ensaios de combustão numa bomba calorimétrica, de forma a avaliar o poder calorífico das amostras de biomassa. Inicialmente foi feita uma calibração com ácido benzoico, seguiram-se os ensaios para as várias amostras, para a determinação do PCS na bomba do calorímetro CAL2K- ECO.

O calorímetro fornece um valor exato do PCS, à pressão e volume constantes, da amostra da biomassa.



Figura 6.14 - Calorímetro CAL2K-ECO

O PCS determinado através do Calorímetro CAL2K-ECO, é feito a partir do aumento da temperatura que é corrigido com base na calibração feita inicialmente com o ácido benzoico, sendo também contabilizado para o cálculo do PCS, o calor libertado na combustão de um fio de algodão e arame, e de reações colaterais. O PCS corrigido é expresso na seguinte equação.

$$PCS_{corr2} = \frac{\text{energia libertada na combustão} - \text{corr2}}{\text{massa da amostra}} \quad \text{Equação 6.29}$$

Onde,

Corr2 – Constante para o algodão, arame e ácido nítrico

Os resultados obtidos de PCS corrigidos e da evolução da temperatura ao longo do processo, antes, durante e após a combustão da amostra, são armazenados em ficheiro de Excel para cada ensaio calorimétrico.

6.2.8 ÍNDICE DE RESPIRAÇÃO DINÂMICA

Procedeu-se à determinação do índice de respiração dinâmico (DRI) para poder avaliar o estado de estabilidade do material dos compostores.

Neste trabalho o índice de respiração dinâmica foi baseado na produção de CO₂, em que se assumiu que a razão CO₂/O₂ é constante e toma o valor de 1. O índice de respiração (IR) pode ser definido como a razão de captação de O₂, ou como a evolução de CO₂, de uma amostra sob condições específicas.

O índice de respiração dinâmica (DRI) foi determinado através da medição da concentração à entrada e saída do fluxo de ar que passa ao longo do reator, calculando a diferença de concentração de O₂ (mL L⁻¹). O DRI é calculado a partir da média de doze medições obtidas de duas em duas horas, sendo a atividade máxima de 24h durante quatro dias.

A principal vantagem que advém do DRI é o fato do ensaio ser realizado em condições semelhantes à escala real.

A operação laboratorial para o DRI, envolveu a utilização de uma instalação composta por seis unidades interligadas entre si: quatro reatores, unidade de controlo térmico, unidade de mediada, unidade de automação, analisador de CO₂ e o computador.

Os reatores operam independentemente e estão ligados de modo paralelo. A temperatura do teste é controlada na unidade de controlo térmico.

O CO₂ é analisado numa unidade periférica de UV da Vaisala, que pode medir concentrações até 20% de CO₂, num fluxo de gás previamente seco.

O resisto cronológico das medições, os resultados desenvolvidos pelo analisador de CO₂, as temperaturas e caudais são obtidos no computador associado à instalação.

Foram realizados testes para o material final dos três compostores. O material que foi colocado nos reatores resultou de mistura em igual percentagem das quatro camadas da amostragem final de cada compostor crivado com um crivo de 4,75 mm.

O DRI foi calculado a partir das medições a cada 2 horas 24 horas a atividade máxima durante 4 dias. Para o cálculo da média procedeu-se a uma ordenação decrescente dos valores medidos. O IDR foi calculado a partir da Equação 6.30.

$$\text{IRD} = \frac{\text{Médias das medições de actividade máxima}}{\text{massa de sólidos voláteis}} \quad \text{Equação 6.30}$$

6.2.9 TESTE DE FITOTOXICIDADE COM ENSAIO DE VASO

A avaliação da qualidade do composto foi determinada através de um teste de fitotoxicidade com ensaio em vaso.

O teste de vaso utilizou uma mistura de composto final (mistura da biomassa das camadas retiradas dos compostores no final). O procedimento consistiu em colocar 3 g de sementes em diferentes quantidades de composto e turfa.

Na Tabela 6.4 encontra-se apresentada a constituição dos vasos. O composto utilizado na mistura com a turfa, resultou da biomassa retirada dos compostores no final do tempo de operação

destes. Para a obtenção do composto foi efetuada uma mistura das quatro camadas retiradas dos compostores.

Tabela 6.4 – Constituição dos vasos utilizados no teste de fitotoxicidade – ensaio de vaso

Amostras		Constituição dos Vasos
Branco		500 mL turfa+3 g sementes
C1	25% (v/v)	125 mL composto C ₁ +375 mL turfa+ 3 g sementes
	50% (v/v)	250 mL composto C ₁ +250 mL turfa+ 3 g sementes
C2	25% (v/v)	125 mL composto C ₂ +375 mL turfa+ 3 g sementes
	50% (v/v)	250 mL composto C ₂ +250 mL turfa+ 3 g sementes
C3	25% (v/v)	125 mL composto C ₃ +375 mL turfa+ 3 g sementes
	50% (v/v)	250 mL composto C ₃ +250 mL turfa+ 3 g sementes

O tempo de operação do ensaio de vaso foi 15 dias, durante o qual a mistura foi mantida húmida. No final do período de 15 dias as plantas foram cortadas junto ao solo e secas na estufa a 105°C até à obtenção de peso constante.

O índice de tolerância foi calculado a partir Equação 6.31

$$IT = \frac{m_{\text{seca da amostra}} [\text{g}]}{Média_{\text{Branco}}}$$

Equação 6.31

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo 7 serão apresentados todos os resultados experimentais obtidos com a realização deste estudo, desde a envolvente do trabalho de campo até à componente laboratorial. Todos os resultados são sujeitos à respetiva discussão e análise preponderante.

Na Tabela 7.1 podemos observar o tempo de operação dos compostores, durante o qual foram monitorizados assim como as datas desde a constituição dos mesmos até à desmontagem.

Tabela 7.1- Tempos de operação e respetivas datas das experiências decorridas nos compostores (C1,C2 e C3)

	C1	C2	C3
Tempo operação [dias]	216	145	145
Data	17 Novembro - 21 Junho	28 Janeiro -21 Junho	28 Janeiro - 21-Junho

7.1 RESULTADOS DO TRABALHO DE CAMPO

Esta componente do trabalho envolve todas as variáveis monitorizadas na biomassa que se encontrava nos respetivos compostores constituídos. Encontram-se incluídos nesta componente, parâmetros como a temperatura e o CO₂.

7.1.1 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICOS MONITORIZADOS NOS COMPOSTORES

- Altura da biomassa no compostor

A monitorização da altura da biomassa nos compostores foi efetuada de acordo com a descrição abordada na secção 6.1.2. A variação da altura da biomassa nos três compostores variou de acordo com o que podemos observar na Figura 7.1.

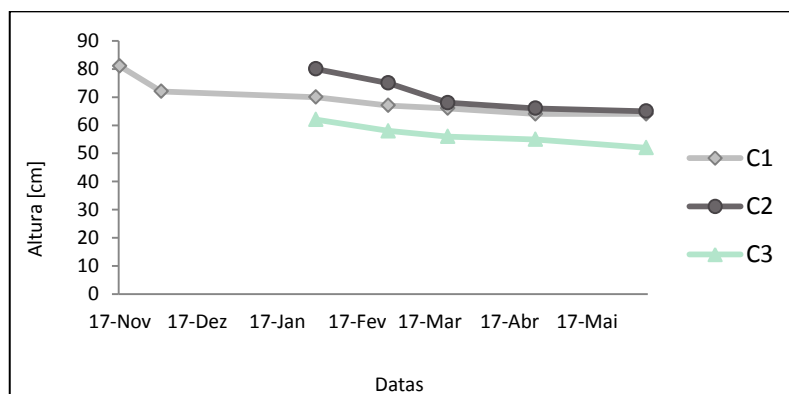


Figura 7.1- Variação da altura da biomassa nos compostores

Como podemos observar através da Figura 7.1, durante o período inicial da degradação da biomassa dos compostores ocorreu um abatimento na altura relativamente acentuado nos três compostores.

O compostor 1 sofreu um abatimento na altura de cerca de dez centímetros nos dois primeiros meses, este ocorreu essencialmente durante o primeiro mês. O mesmo se verificou para os compostores 2 e 3, embora o abatimento destes não tenha ocorrido tão acentuadamente no primeiro mês tal como para o compostor 1. Esta situação está relacionada com a época do ano em que o compostor 1 foi constituído (Outono), o que levou a estivesse sujeito a uma época com precipitação intensa comparativamente com os restantes compostores. Em geral a diminuição da altura dos três compostores evolui de forma semelhante.

7.1.1.1 TEMPERATURA

O parâmetro da temperatura foi medido de acordo com o que está descrito anteriormente na secção 6.1.2. Na Figura 7.2, Figura 7.4 e Figura 7.6 pode-se observar a representação gráfica da temperatura registada manualmente (ver 6.1.2), nos vários pontos de cada compostor.

A presente representação gráfica são linhas que resultam meramente da união de pontos de medições discretas, não tendo qualquer significado físico.

- Compostor 1

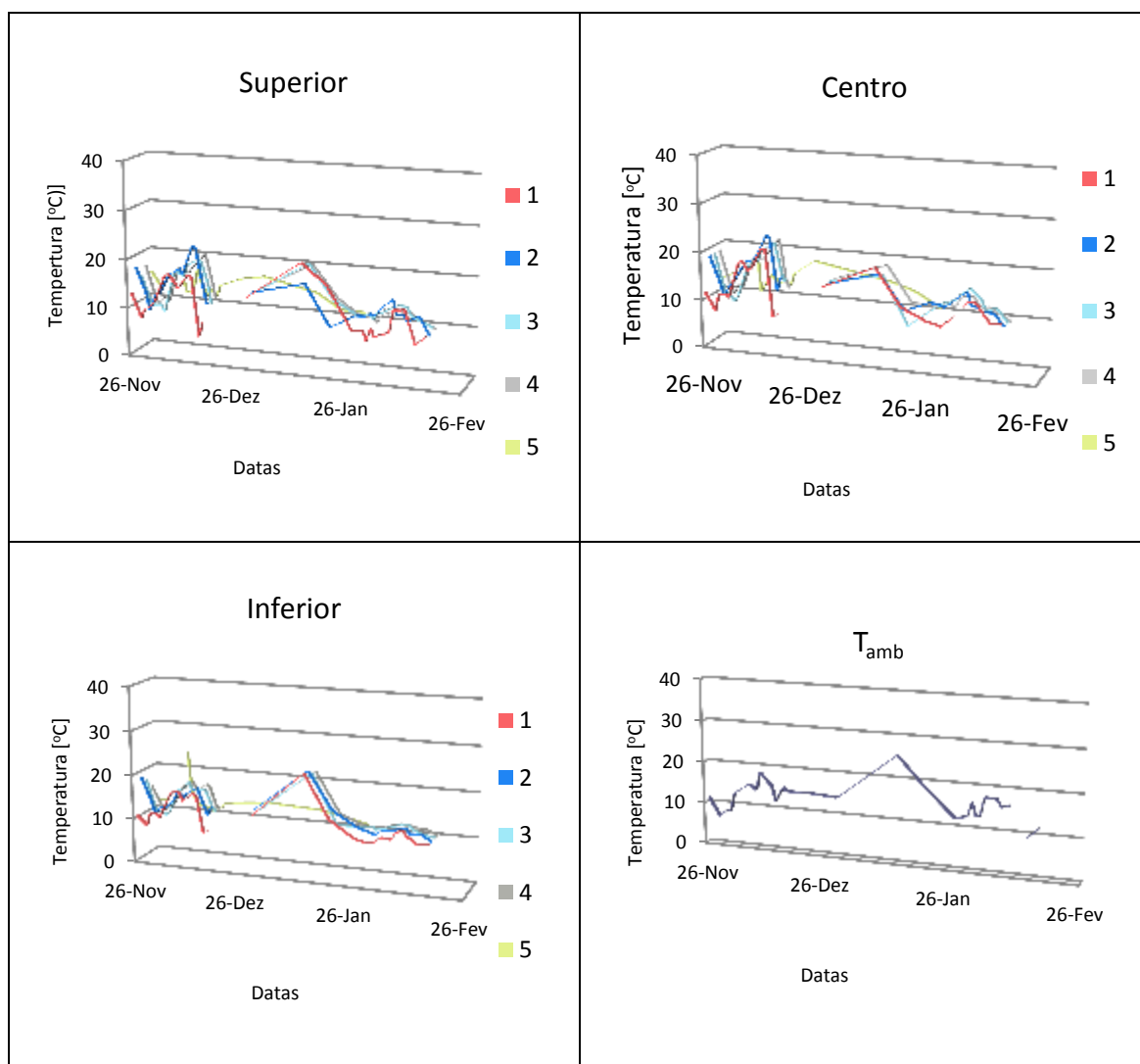


Figura 7.2 - Evolução da temperatura do compostor 1 de acordo com o esquema da Figura 6.7

A medição da temperatura foi efetuada em três zonas do compostor: superfície, centro e zona inferior.

Através da observação da Figura 7.2 pode-se dizer que em geral as temperaturas nos pontos dos compostores acompanharam a evolução da temperatura ambiente.

Relativamente à zona superficial do compostor ver Figura 6.7 à exceção do ponto 5 observa-se que a temperatura possui uma evolução semelhante em todos os pontos. Inicialmente pode-se observar uma elevação da temperatura que corresponde ao início da atividade microbiológica na

biomassa dos compostores. A partir deste momento a temperatura diminui consideravelmente. Ocorrendo novamente uma refletindo o aumento da temperatura ambiente.

O centro do compostor revelou um comportamento semelhante à superfície. Destacando apenas para o fato da temperatura na zona central do compostor se revelar em média mais alta.

No fundo do compostor a temperatura evoluiu de uma forma ligeiramente diferente do observado nas restantes zonas. Verificaram-se dois picos de temperatura, o primeiro decorreu no mesmo período de tempo dos picos ocorridos nas restantes zonas, no entanto os valores obtidos foram inferiores. Para além disto, o segundo pico atingiu temperaturas mais elevadas que o primeiro. Isto poderá ser explicado pelo fato deste compostor se encontrar com a base junto ao solo e sofrer influência deste e uma vez que se verificou uma subida da temperatura ambiente que poderá ter influenciado a temperatura no solo que por sua vez influencia a temperatura inferior do compostor.

Pode-se dizer que em geral as temperaturas evoluíram de forma semelhante, nas diferentes secções do compostor, com exceção da representada pelo ponto cinco. Isto poderá ter sido consequência da localização do ponto, uma vez que este, se situava na extremidade do compostor mais exposto às condições climatéricas, enquanto que os restantes pontos estavam relativamente mais abrigados, pelo edifício do departamento de ambiente e ordenamento.

Na Figura 7.3 podemos observar as temperaturas obtidas através da medição em contínuo, registado no *data logger Testo*.

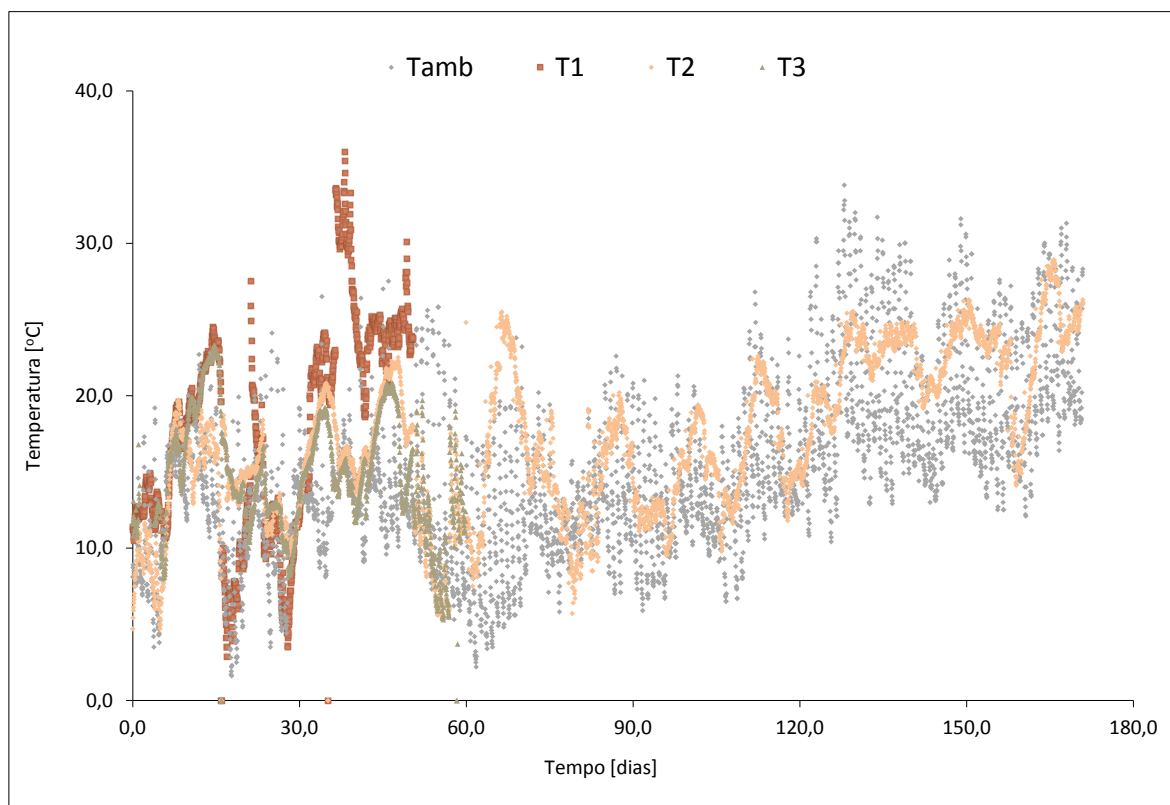


Figura 7.3 - Evolução da temperatura no composto 1 referente a medição em contínuo

No composto 1 foi efetuada inicialmente uma monitorização em três pontos 1, 2 e 3, superior, no centro e na zona inferior respetivamente.

Em geral a evolução da temperatura acompanha a temperatura ambiente, com exceção da T_1 que sofre uma elevação de 40 dias. Observa-se claramente os ciclos de temperatura ambiente diurnos e noturnos. Apesar das temperaturas em T_1 , T_2 e T_3 acompanharem a evolução da temperatura ambiente, estas nunca atingem as temperaturas máximas e mínimas desta.

- Compostor 2

Na Figura 7.4 encontram representados valores de temperatura obtidos através da medição manual.

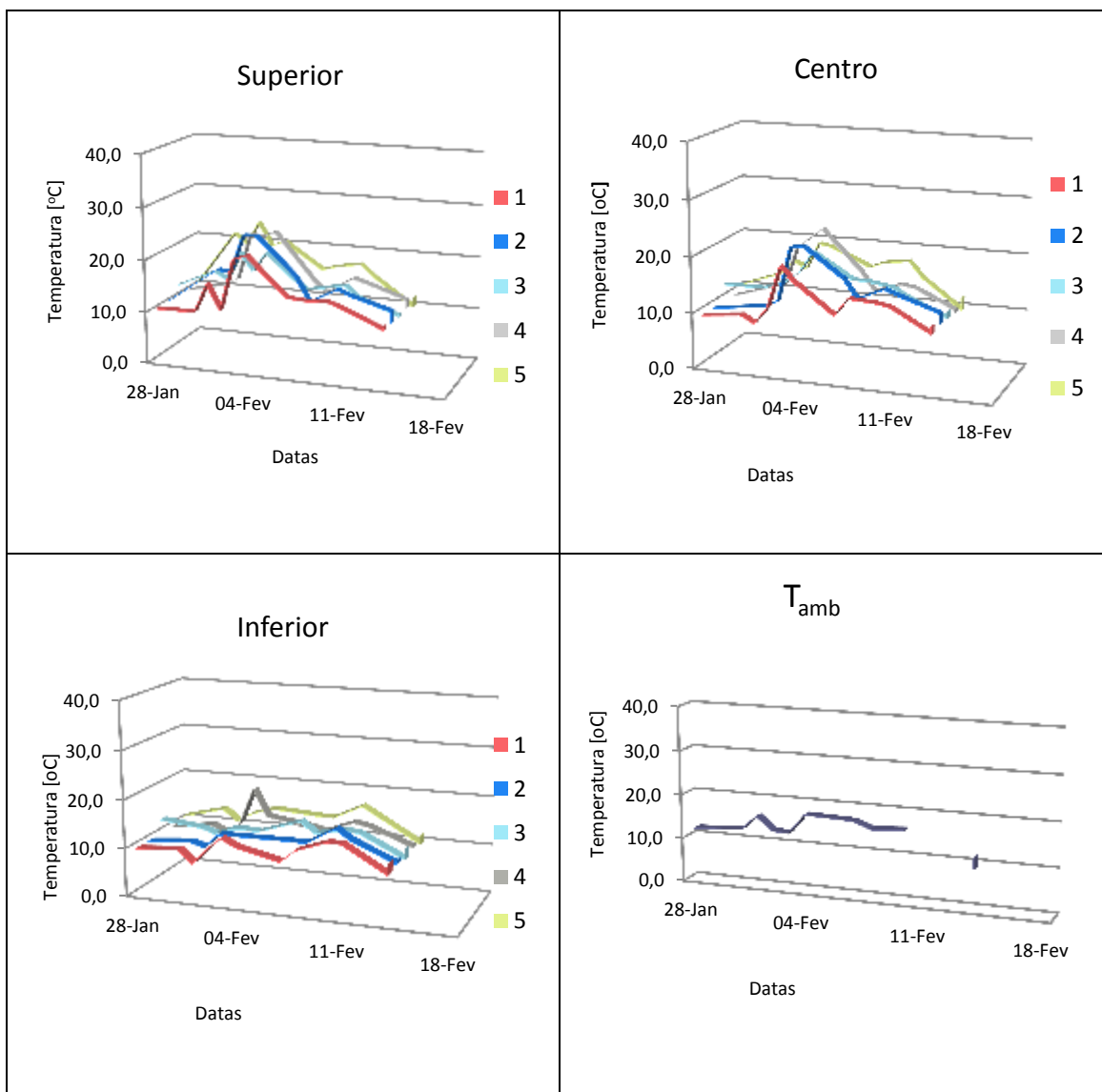


Figura 7.4 - Evolução da temperatura do compostor 2 de acordo com o esquema da Figura 6.7

A monitorização da temperatura no compostor 2 para a zona superior e para a zona do centro revelou que a evolução temperatura é semelhante ao longo do tempo atingindo o primeiro pico de temperatura ao mesmo tempo. Pode-se observar que a subida da temperatura se manifestou no dia três de fevereiro, seguida de uma diminuição e posterior estabilização com variações mínimas de temperatura.

A temperatura mais elevada foi atingida no ponto 5 à superfície e no centro do compostor no ponto 4.

A zona inferior do compostor revelou um comportamento semelhante relativamente à temperatura ambiente devido ao fato do compostor se encontrar afastado do solo estando em contato com o ar ambiente com exceção, no ponto 4 foi observado uma ligeira elevação da temperatura a 3 de fevereiro até cerca de 19°C, possivelmente porque este se encontrava abrigado do edifício.

A medição efetuada em contínuo ilustrada na Figura 7.5 revela uma evolução da temperatura semelhante com a temperatura ambiente. No entanto, a temperatura do compostor não atinge os mínimos e máximos da temperatura ambiente, revelando menor amplitude térmica. Os máximos e mínimos observados são referentes aos ciclos diurnos e noturnos.

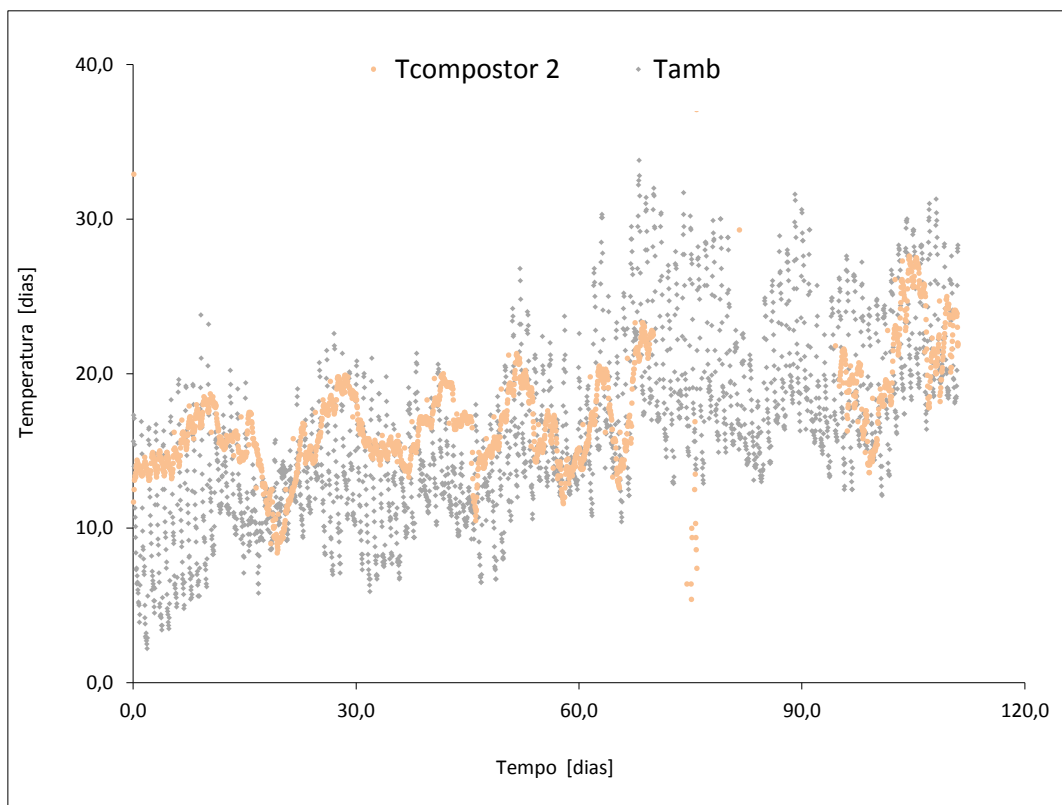


Figura 7.5- Evolução da temperatura no compostor 2 referente a medição em contínuo no centro

- Compostor 3

A Figura 7.6 ilustra as temperaturas observadas no compostor 3.

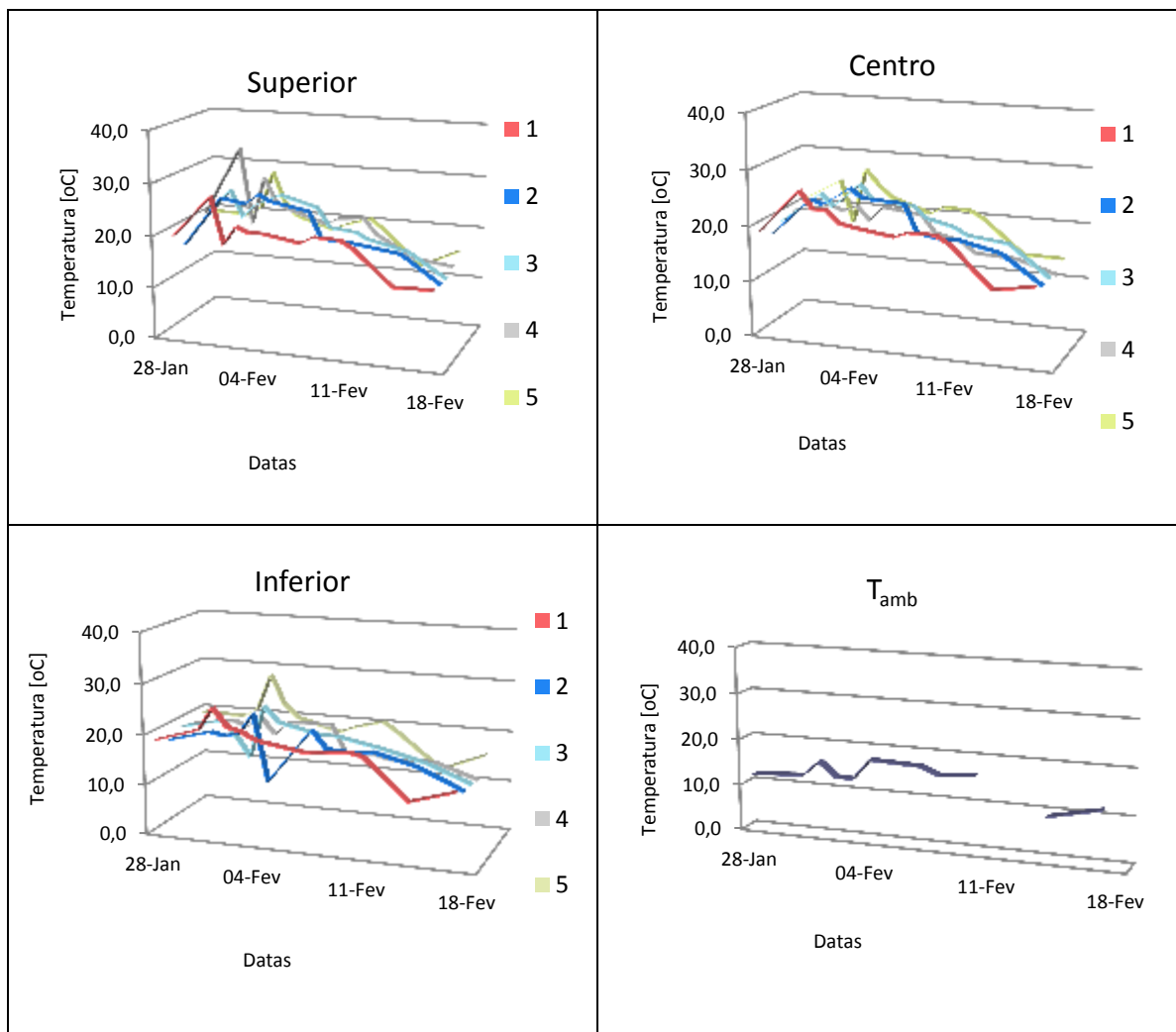


Figura 7.6 - Evolução da temperatura do compostor 3 de acordo com o esquema da Figura 6.7

Em geral pode-se dizer que a temperatura subiu em todos os pontos após o início da operação, seguindo-se de uma diminuição e estabilização ao longo do tempo, com oscilações pouco relevantes de temperatura. A temperatura mais elevada ocorreu no ponto 4.

A zona centro do compostor revela temperaturas que sobem ligeiramente nos primeiros dias de operação, com uma elevação mais acentuada para o ponto cinco. A partir dessa altura as temperaturas diminuem e vão oscilando entre pequenas variações.

Na zona inferior do compostor a temperatura é em geral semelhante ao observado no compostor 2. No entanto verifica-se que ocorrem oscilações de temperatura maiores inicialmente. A temperatura mais elevada é de 28,2°C e foi atingida no ponto cinco ao quinto dia.

Uma vez que o compostor 3 era praticamente fechado não é de estranhar que a evolução da temperatura seja globalmente semelhante nas três zonas do compostor e diferente da temperatura ambiente como evidência a Figura 7.6.

O registo contínuo, Figura 7.7 revela que a temperatura no centro do compostor 3 acompanha a temperatura ambiente.

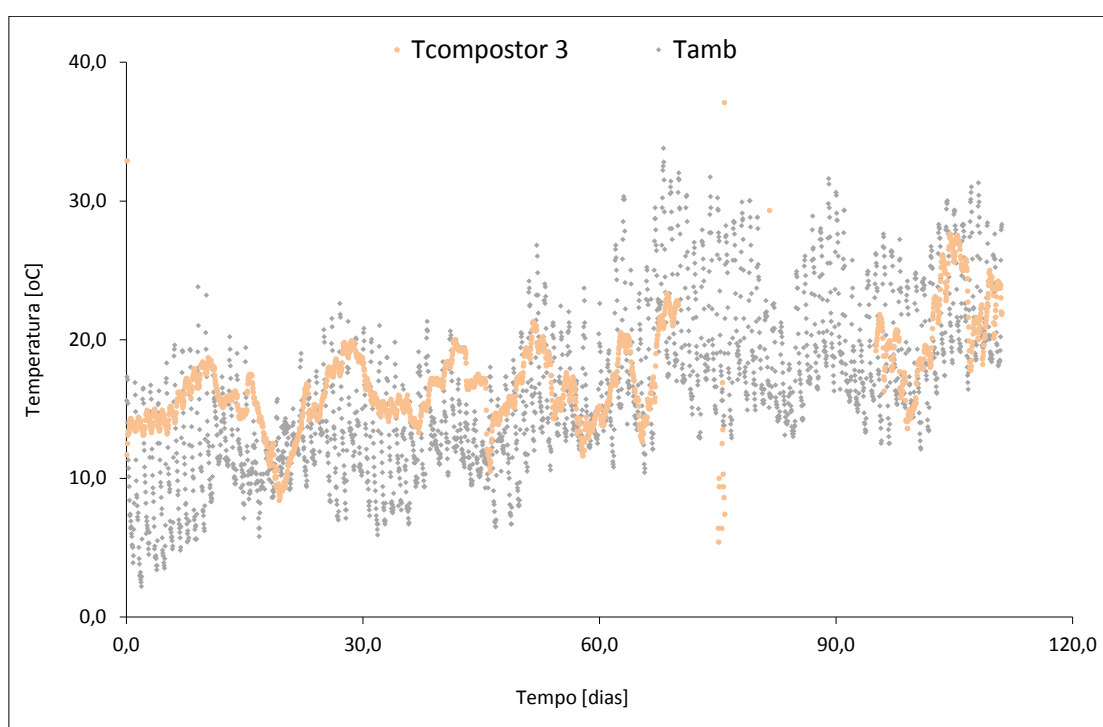


Figura 7.7 - Evolução da temperatura no compostor 3 referente a medição em contínuo, no centro

A análise da Figura 7.3, Figura 7.5 e Figura 7.7 revela que apesar da temperatura dos compostores acompanhar o ciclo diurno e noturno, isso ocorre com menor amplitude térmica devido à capacidade calorífica da biomassa. Por outro lado verifica-se que nos primeiros 60 dias de degradação a média dos compostores é superior à média das temperaturas ambiente como consequência da degradação microbiológica.

- CO₂

O CO₂ foi medido de acordo com o procedimento descrito na seção 6.1.2. Dessas monitorizações resultaram os gráficos que podemos observar na Figura 7.8. Os valores obtidos foram medidos

para o compostor 1 no período de 02 de dezembro até ao dia 19 de maio. Relativamente aos compostores 2 e 3 o período de medição decorre de 31 de janeiro a 19 de maio.

Na Figura 7.8 podemos observar a evolução do CO_2 ao longo do tempo para os vários pontos monitorizados (superfície, meio, junto ao solo e solo), com exceção do compostor 3, onde não se procedeu à medição do CO_2 junto ao solo, uma vez que a estrutura do compostor não permitiu a introdução da sonda. Também foi feita uma medição de CO_2 ao ar livre, os valores obtidos para este ponto foram todos semelhantes a volta dos 0,060 %.

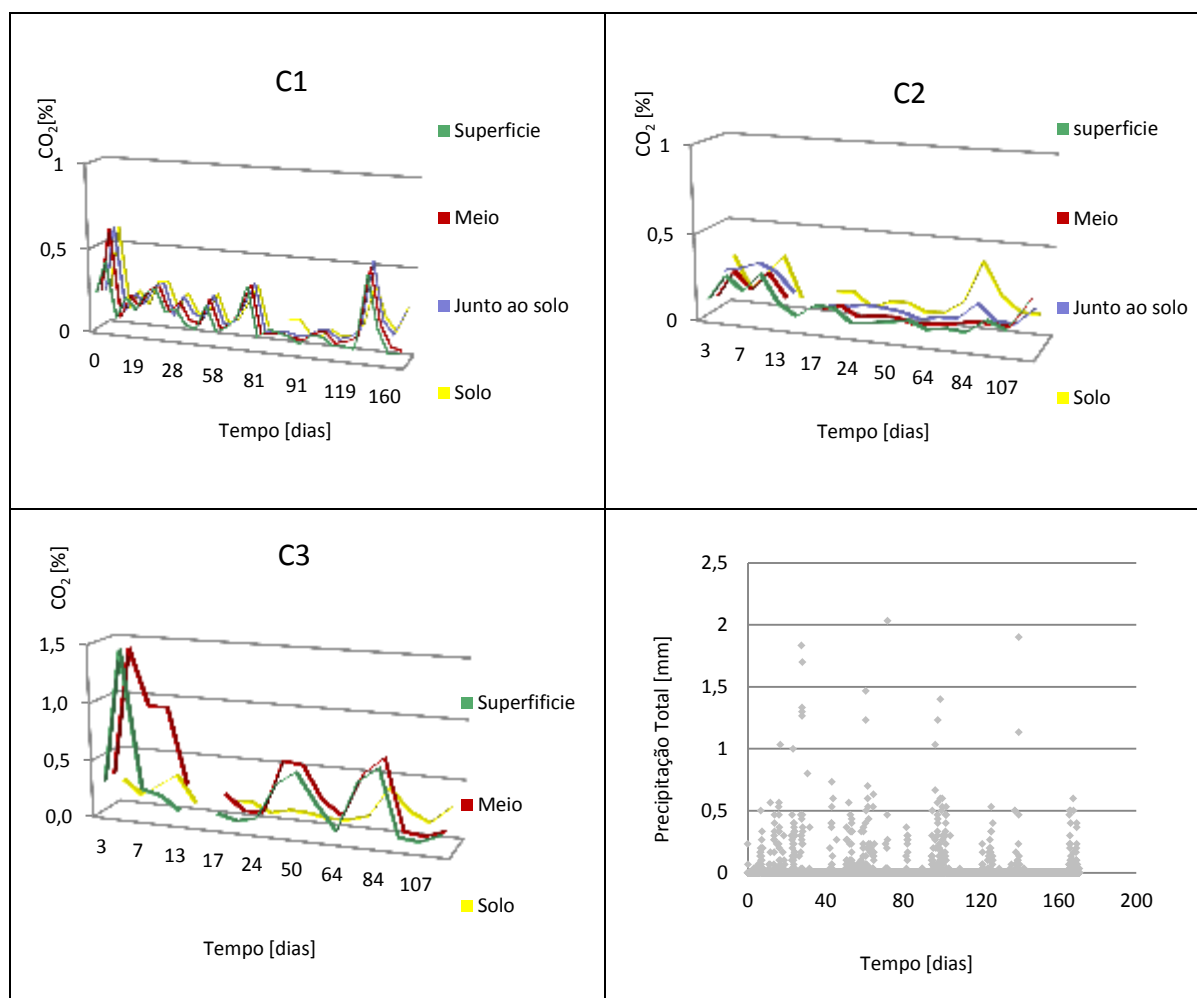


Figura 7.8 - Evolução do CO_2 ao longo de tempo e precipitação ocorrida

Através Figura 7.8 pode-se observar para o compostor 1 valores de CO_2 semelhantes em todos os pontos o que está relacionado com o arejamento a que este compostor se encontra sujeito. Relativamente aos picos de CO_2 estão essencialmente relacionados com a ocorrência de precipitação, que se verificou inicialmente aos 19 dias que corresponde ao pico inicial e entre os

141 e 160 dias em que ocorreram alguns períodos de precipitação. Pode-se dizer que atividade microbiológica se revelou semelhante à atividade existente no solo.

Este compostor revela um comportamento ligeiramente diferente do compostor 1, pois apresenta valores de CO₂ mais elevados no solo, o que pode advir do fato deste não se encontrar com a base junto ao solo, permitindo um arejamento a partir da zona inferior. Os valores junto ao solo são os que se aproximam do solo.

O compostor 3 apresenta valores no solo inferiores comparativamente com a superfície e o meio do compostor o que revela uma atividade microbiológica mais elevada que no solo. Os picos de CO₂ observados estão relacionados com a correção de humidade que foi efetuado no compostor. Uma vez que este compostor se encontrava fechado foi necessário proceder à correção de humidade para 55 %. Procedeu-se à correção de humidade três vezes inicialmente nos primeiros dias e mais tarde aos 40 dias e aos 77 dias o que provocou o aumento dos valores de CO₂. Apesar disto pode-se dizer que este compostor sofreu uma atividade microbiológica mais intensa que os restantes, essencialmente na zona do meio que apresentou em média valores mais elevados de CO₂.

Os valores observados no meio dos compostores são mais elevados que nos restantes pontos para o compostor 3, o que seria de esperar uma vez que seria o local que potencialmente poderia atingir as condições ideais para o processo de degradação, uma vez que é o local onde se atingem mais rapidamente as condições ótimas de humidade e temperatura para o crescimento e desenvolvimento dos micro-organismos. No entanto isso não se verificou para compostor 1 e para o compostor 2. O que pode ser explicado através do fato de este se encontrar suspenso.

7.2 RESULTADOS LABORATORIAIS DA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE BIOMASSA

Nesta seção serão abordados todos os resultados inerentes às análises efetuadas em laboratório. Serão apresentados e discutidos os parâmetros analisados, como o teor de humidade, o teor de matéria orgânica, o teor de hemicelulose, celulose e lenhina entre outros.

7.2.1 EVOLUÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE E TEOR DE CINZAS

A determinação do teor de humidade e das cinzas foi efetuada de acordo com o procedimento na secção 6.2.2 e 6.2.3. a determinação destes parâmetros foi efetuada para as várias amostras recolhidas nos compostores.

- Amostras iniciais e intermédias

No início do processo os compostores foram cheios com as massas, tal e qual, $M_{(t=0)}$, 72355 g no compostor 1, 70144 g no compostor 2 e 54136 g no compostor 3. Recolheu-se uma amostra do material de cada compostor (≈ 300 g massa seca) apresentando-se os resultados de teor de humidade e teor de cinzas na Figura 7.10, Figura 7.11 e Figura 7.12, para tempo de degradação zero,. As mesmas figuras apresentam os resultados das amostragens intermedias.

- Amostras finais

Na Tabela 7.2 encontram-se apresentados os valores da massa seca das amostras por camadas, assim como as massas secas entre camadas e a massa seca total de cada compostor, no final da experiencia.

Tabela 7.2- Massas g finais, secas das camadas e secas totais, dos compostores

	C1	C2	C3
$A_f C_1$	3127,4	2467,0	3417,6
$M_f C_2$	5927,0	7642,9	N.A
$A_f C_2$	2540,3	3315,7	2595,6
$M C_2-C_3$	5426,4	10485,7	N.A
$A_f C_3$	4111,9	5438,6	2900,9
$M C_3-C_4$	9280,7	9394,10	N.A
$A_f C_4$	4414,1	6342,1	5059,9
Final	30953,4	47219,5	29966,9

Na Tabela 7.3 encontram-se apresentados os valores da fração de humidade por secagem ao ar, humidade residual e a fração de cinzas nas amostras por camadas.

Tabela 7.3 - Valores obtidos da fração btq de humidade seca ao ar, de humidade total e teor de cinzas em base seca nas diferentes camadas

	C1			C2			C3		
	$\frac{W_{sa}}{\left[\frac{g H_2O}{g btq}\right]}$	$\frac{W_{w,Hr}}{\left[\frac{g H_2O}{g bsa}\right]}$	$\frac{WZ}{\left[\frac{g z}{g seca}\right]}$	$\frac{W_{sa}}{\left[\frac{g H_2O}{g btq}\right]}$	$\frac{W_{w,Hr}}{\left[\frac{g H_2O}{g bsa}\right]}$	$\frac{WZ}{\left[\frac{g z}{g seca}\right]}$	$\frac{W_{sa}}{\left[\frac{g H_2O}{g btq}\right]}$	$\frac{W_{w,Hr}}{\left[\frac{g H_2O}{g bsa}\right]}$	$\frac{WZ}{\left[\frac{g z}{g seca}\right]}$
$A_f C_1$	0,0541	0,0927	0,0193	0,0521	0,1019	0,0153	0,0672	0,1053	0,0275
$A_f C_2$	0,3667	0,1012	0,0213	0,0501	0,1082	0,0155	0,3694	0,1056	0,0285
$A_f C_3$	0,3855	0,1598	0,0238	0,0120	0,1046	0,0174	0,3810	0,1060	0,0330
$A_f C_4$	0,3855	0,0981	0,0360	0,1675	0,1171	0,0215	0,4727	0,10949	0,0490

Na Figura 7.9 podemos observar a fração de humidade e de cinzas para as amostras finais recolhidas no final do processo de degradação efetuado nos compostores.

- Amostras finais

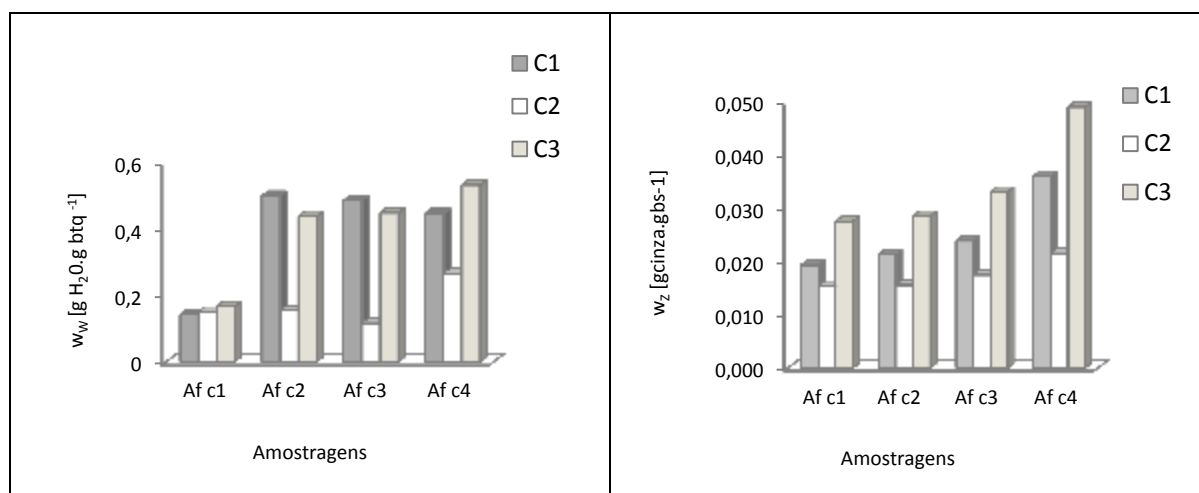


Figura 7.9-Teores de humidade e de cinzas presentes nos compostores (C1,C2 eC3) na amostragem final (A_{fC1} , A_{fC2} , A_{fC3} e A_{fC4})

As amostras finais recolhidas dos compostores correspondentes às quatro camadas identificadas anteriormente revelam um teor de humidade diferente, ou seja os compostores tinham teores de humidade diferentes nas zonas que os constituíam.

O composto 1 possui um teor de humidade maior para as camadas intermédias verificando-se uma ligeira diminuição até à última camada, sendo o teor de humidade presente à superfície significativamente menor que nas restantes.

O composto 2 tem em média um teor de humidade mais baixo relativamente aos outros compostores. O teor de humidade nas três primeiras camadas é muito semelhante, sendo que a última possui um teor mais elevado.

O composto 3 possui na primeira camada um teor de humidade semelhante aos restantes compostores. As camadas intermédias revelam um teor de humidade semelhante e a última camada possui um teor de humidade mais elevado. A última camada do composto três é onde se verifica o teor de humidade mais elevado.

Como seria de esperar os compostores apresentam uma humidade menor à superfície e uma humidade mais elevada nas camadas intermédias e do fundo, pois existe uma tendência de deposição da água da chuva em zonas que não se encontram em contacto direto com as

condições climatéricas com exceção do compostor 2, que na camada três apresenta um teor de humidade mais baixo. A humidade média deste compostor é mais baixo, devido ao fato de se encontrar elevado sem estar em contato com o solo, o que não permitia uma retenção da água da chuva.

O teor de cinzas vai aumentando da primeira camada para última camada, isto ocorre em todos os compostores.

No compostor 1 observa-se um teor de cinzas semelhante para as três primeiras camadas, no entanto na última camada o teor de cinza é consideravelmente mais elevado, revendo assim que a degradação foi mais intensa na última camada.

O compostor 2 apresenta um comportamento semelhante ao compostor 1, no entanto a camada quatro não revela um aumento tão significativo do teor de cinzas. O que significa que não sofreu uma degradação tão intensa.

O compostor 3 é o que apresenta um teor de cinzas médio mais elevado, o que significa que este compostor tinha um grau de degradação mais elevado. O teor de cinzas aumenta consideravelmente ao longo das camadas desde a superfície até ao fundo do compostor.

- Compostor 1

Na Figura 7.10 podemos observar a evolução do teor de humidade e de cinzas ao longo do tempo presentes nas amostras relativas ao compostor 1

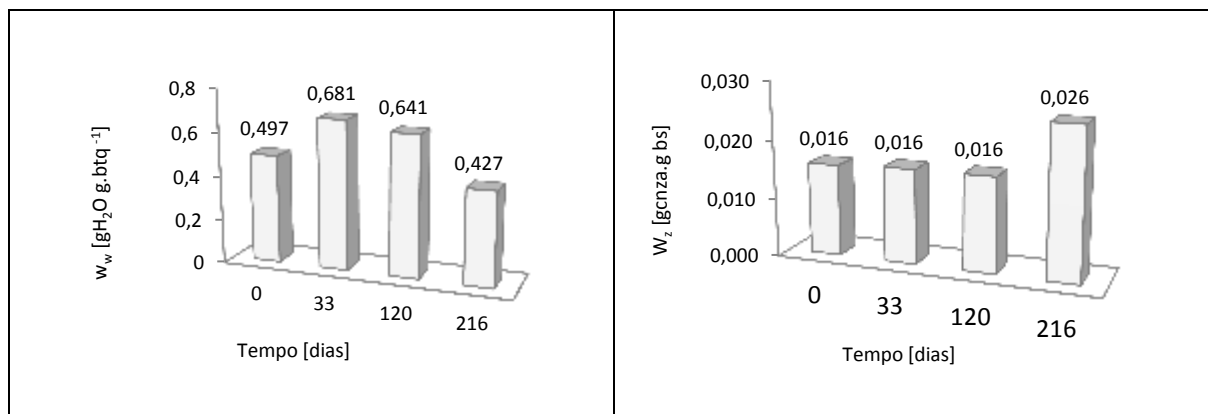


Figura 7.10 – Evolução dos teores de Humidade e de Cinzas ao longo do tempo no compostor 1 (médias)

O teor de humidade inicial foi de aproximadamente 50 %, verificando-se um aumento deste na segunda amostra recolhida, que revelou o teor de humidade (68%) mais elevado de todas as amostras recolhidas. A partir da recolha da segunda amostra verificou-se um decréscimo do teor de humidade nas amostras seguintes. Podemos dizer que o teor de humidade está diretamente

relacionado com a capacidade do material reter a humidade, e com a precipitação a que o composto 1 esteve sujeito no período inicial de funcionamento.

Podemos dizer que o teor de cinzas se manteve semelhante nos primeiros 133 dias, aumentando consideravelmente na última amostragem, o que revela que ocorreu uma maior degradação acentuada do material nos últimos noventa e seis dias.

- Compostor 2

Foram recolhidas três amostras para o composto 2 para as quais foram determinados os teores de humidade e cinzas que se encontram apresentados na Figura 7.12.

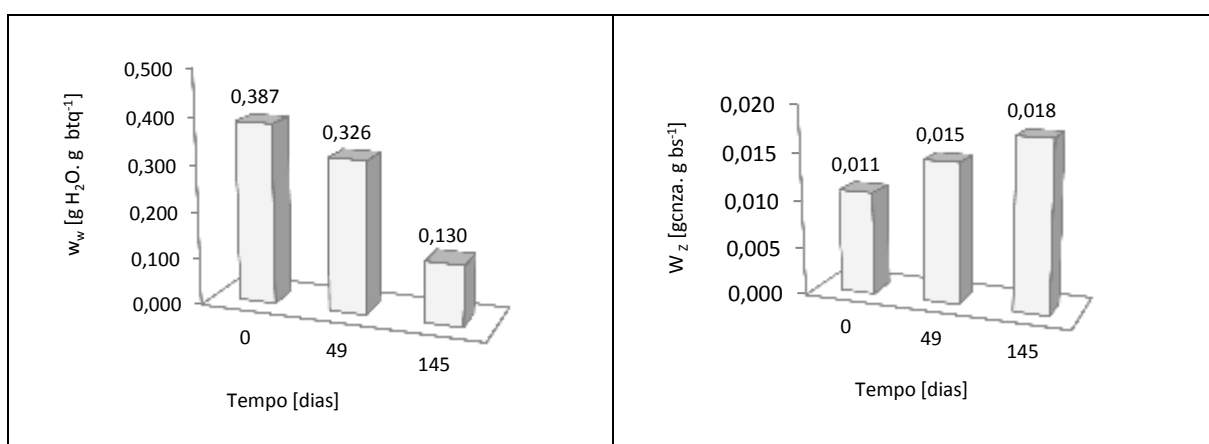


Figura 7.11 - Evolução dos teores de Humidade e de Cinzas ao longo do tempo no composto 2

O composto 2 revela uma diminuição gradual de humidade para as duas primeiras amostras, com uma diminuição acentuada para a última camada. Isto deve-se ao fato deste composto se encontrar elevado não permitindo a retenção da água da chuva, para além da diferente época do ano de constituição relativamente ao composto 1 que foi sujeito a uma época intensa de chuva. Tal como para o composto 1, as cinzas também aumentaram nas amostragens ao longo do tempo, o que significa que houve um aumento da degradação do material, no entanto o aumento não foi tão significativo entre as camadas quando comparado ao composto 1.

- Compostor 3

Os teores de humidade e de cinzas podem observar-se na Figura 7.12.

Relativamente aos teores de humidade o valor inicial corresponde ao valor para o qual foi efetuada a correção humidade ($0,55 \text{ g H}_2\text{O/g amostra btq}^{-1}$).

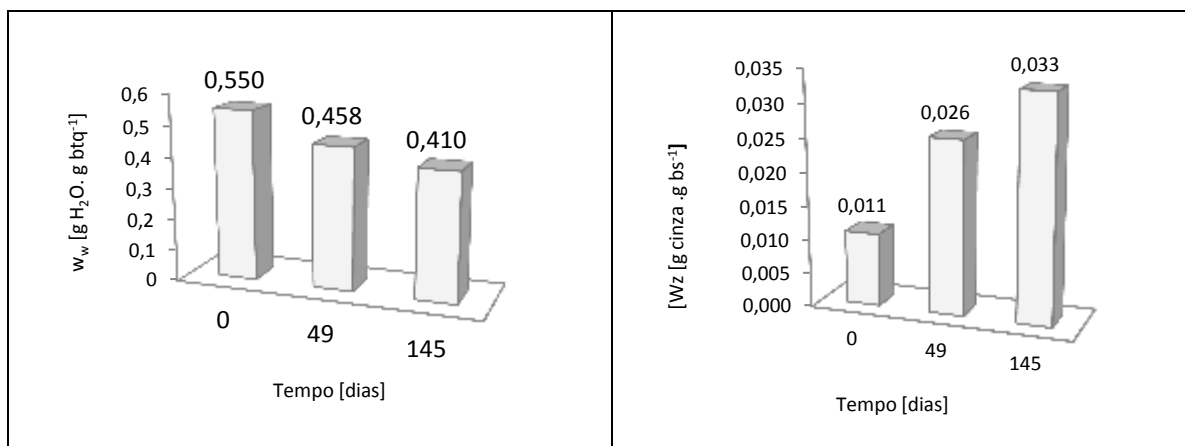


Figura 7.12 - Evolução dos teores de Humidade e de Cinzas ao longo do tempo no compostor 2

O compostor 3 revelou um comportamento semelhante ao compostor 1 quer a nível da evolução das cinzas quer a nível do teor de humidade. No entanto este possui um teor de humidade mais baixo nas várias amostras o que se deve ao fato de este se encontrar fechado. Relativamente ao teor de cinzas o compostor 3 revelou valores mais elevados o que significa que sofreu uma maior degradação do material que os restantes compostores, o que poderá advir do fato do compostor 3 ser fechado não estando assim sujeito diretamente às condições climáticas.

Na Tabela 7.4 encontram-se apresentados os resultados obtidos para o grau de degradação da biomassa.

Tabela 7.4- Grau de degradação de sólidos voláteis, em cada camada, tendo por base o pressuposto de massa de cinzas constante

	Grau de degradação de SV		
	C1	C2	C3
A_i	0,0000	0,0000	0,0000
A_1	0,0294		
A_2	0,0310	0,2655	0,1791
$A_f C_1$	0,1860	0,2937	0,2302
$A_f C_2$	0,2642	0,3034	0,2584
$A_f C_3$	0,3457	0,3803	0,3631
$A_f C_4$	0,5725	0,4991	0,5777

Através da análise anterior dos resultados podemos dizer que a biomassa foi degradada ao longo do tempo. No entanto podemos observar através dos valores obtidos para as amostras finais, que a degradação ocorre de forma diferente nos compostores. A degradação verificou-se mais intensa nas camadas do fundo, o que pode ser explicado pelo fato do material nesta zona se encontra mais húmido, favorecendo a atividade microbológica.

Na Figura 7.13 encontra-se a representação gráfica do grau de conversão global de cada compostor com base na massa total inicial e final do material, através das Equações 6.15 e 6.16 recorrendo aos resultados presentes nas Tabelas 7.2 e 7.3.

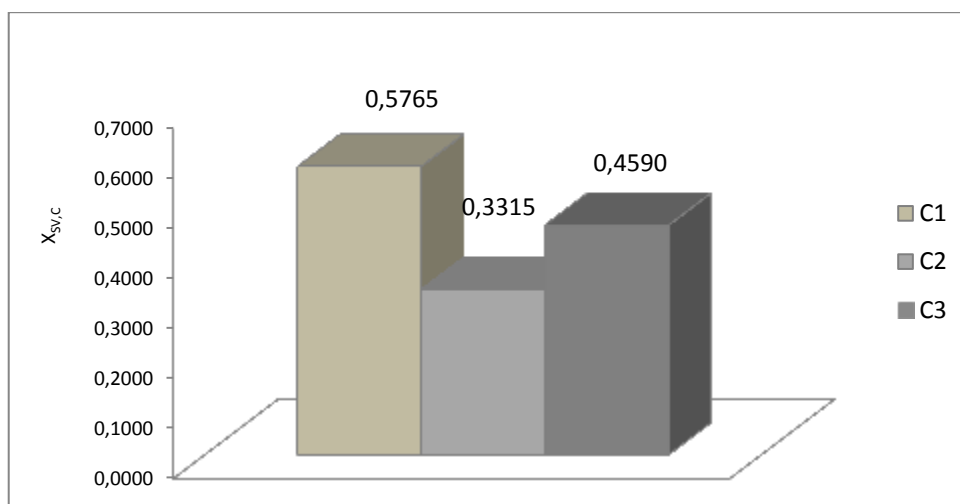


Figura 7.13 – Grau de degradação global de cada compostor

A biomassa dos compostores C1, C2 e C3 atingiu um grau de degradação da matéria orgânica ($X_{sv,c}$) de 0,575, 0,333 e 0,459, respetivamente.

7.2.2 FIBRAS

As fibras foram determinadas através de dois métodos (método químico e método enzimático), o procedimento efetuado encontra-se descrito no anexo A.

7.2.2.1 MÉTODO QUÍMICO

A determinação das fibras foi efetuada como se encontra descrito na secção 6.2.4. os resultados obtidos para as diferentes frações de fibra encontram-se apresentados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5- Composição química em bs das amostras de biomassa (iniciais e finais)

	Início	C1		C2		C3	
		C ₁	C ₄	C ₁	C ₄	C ₁	C ₄
Fração solúveis	0,1693	0,1216	0,1708	0,1436	0,1702	0,1631	0,1678
Fração de extratáveis	0,0981	0,0697	0,0902	0,0675	0,0501	0,0549	0,0521
Hemicelulose	0,2419	0,2178	0,2443	0,2236	0,2392	0,2406	0,1925
Celulose	0,3014	0,1217	0,2362	0,3644	0,3182	0,3127	0,3064
Lenhina	0,1916	0,2143	0,0993	0,1821	0,2021	0,1072	0,1086
Inertes	0,0084	0,0724	0,1550	0,0172	0,0202	0,1215	0,1726

Ao longo do processo de degradação podem ter ocorrido variações de inertes (contabilizados com cinza) nos compostores, através da transferência de materiais do solo para os compostores (entrada de micro-organismos na biomassa dos compostores) ou pelo arrastamento de sólidos pela precipitação. Admitindo que os fenômenos referidos não influenciam significativamente, os valores de cinzas determinados, que são representativos da biomassa presente nos compostores e a sua massa mantém-se constante em todos os momentos ($t=t$) do processo.

Através dos valores obtidos para os sólidos voláteis, determina-se do fator de correção (F) através da Equação 7.1 que permite transformar os resultados de frações em bs (base seca) para a fração bcc (base seca cinza constante).

$$F = \frac{1 - W_{sv(t=0)}}{1 - W_{sv(t=t)}} \quad \text{Equação 7.1}$$

Na Tabela 7.6 podemos observar os valores obtidos do fator de correção para as amostras finais dos compostores

Tabela 7.6- Fatores de correção

	Início	Final	
		C ₁	C ₄
C1	1	0,817	0,450
C2		0,710	0,506
C3		0,396	0,450

Após a determinação dos fatores de correção, procedeu-se à determinação das frações de fibra em bcc, multiplicando os valores em bs pelo fator de correção. Os valores obtidos a partir desta operação encontram-se representados na Figura 7.14. Deste modo é possível fazer uma

comparação numa base, avaliando a efetiva degradação dos diferentes componentes da fibra, entre o início e o final do processo.

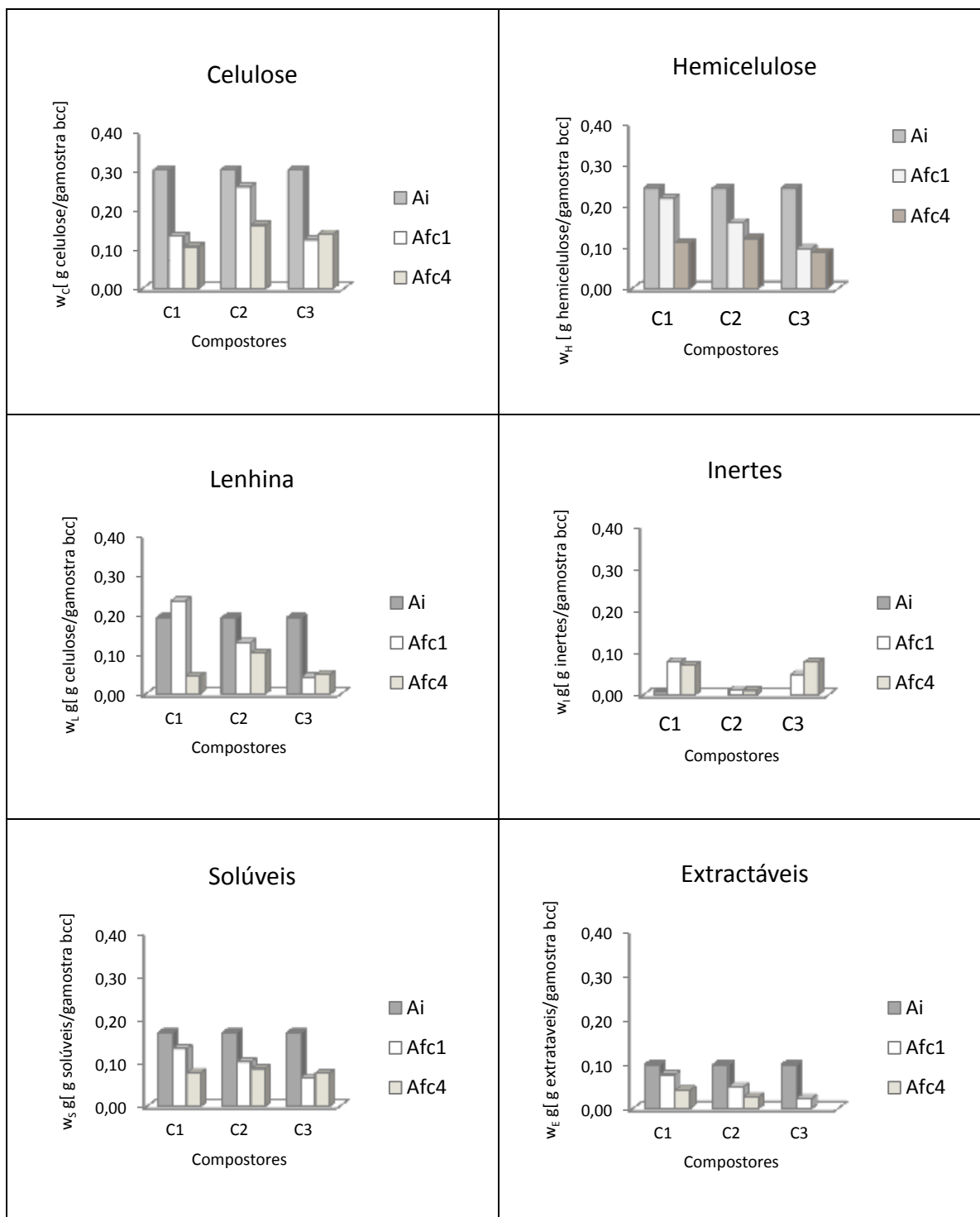


Figura 7.14 – Frações de fibras existentes nas amostras iniciais (A_i) e finais (A_{fC_1} e A_{fC_4}) dos compostores

Através da análise dos resultados obtidos pode-se considerar que em geral ocorreu uma degradação dos constituintes da biomassa com exceção da fração de inertes que apresenta valores ligeiramente mais elevados nas amostras finais relativamente às amostras iniciais.

Relativamente aos diferentes compostores verificou-se uma diferença significativa para os vários componentes da biomassa, assim como se verifica uma diferença nas diferentes camadas da amostra final.

O compostor 3 revelou as maiores degradações dos diferentes componentes. A camada do fundo em todos os compostores é a que apresenta uma maior degradação.

Verifica-se que a celulose é o constituinte presente em maior quantidade nas amostras de biomassa inicial seguida do grupo dos solúveis mais extratáveis, da hemicelulose e finalmente da lenhina.

Observa-se alguma incoerência nos resultados de lenhina, para o qual se esperaria uma baixa degradação.

7.2.2.2 MÉTODO ENZIMÁTICO

O método enzimático foi aplicado para a celulose e para hemicelulose segundo Halliwell e foi sujeito a alguns ajustes como se encontra descrito pormenorizadamente no anexo A. O método aplicado para a hemicelulose e para a celulose, consistiu na hidrólise com as enzimas hemicelulase e celulase e foi efetuada durante uma incubação a 37°C, resultando pentosanas (predominantemente xilose) e glucose.

O procedimento foi realizado de acordo com o que se encontra descrito no anexo A, no entanto percebeu-se que os resultados obtidos através da aplicação integral do método não eram viáveis. Por consequente, procedeu-se a uma pesquisa mais aprofundada dos métodos na tentativa de perceber o que afetava os resultados.

- Hemicelulose

Inicialmente começou-se por testar o método colorimétrico para a xilose. No entanto, a curva de calibração obtida através da medição da absorvância dos padrões revelou um coeficiente de correlação muito baixo. Inicialmente procedeu-se a uma pesquisa para tentar perceber que reagentes poderiam estar a afetar os resultados, em particular o reagente de cobre designado de *smogyi* (JECFA, 2003). Percebeu-se que diferentes referências apresentavam diferentes receitas, no que respeita à inclusão do sulfato de sódio. Quando se eliminou obteve-se um coeficiente de correlação aceitável.

- Celulose

O método colorimétrico indicado para a quantificação da glucose resultante da hidrólise da celulose implicava a utilização de reagente com alguma perigosidade (fenol/ácido sulfúrico) e aplicação de um fator de diluição grande, o que remeteu para alternativas a este processo. Através de pesquisa bibliográfica percebeu-se que existia a alternativa de aplicar o mesmo método aplicado à hemicelulose, pois o método utilizado para determinar a curva de calibração de xilose também era recomendado para a determinação da glucose (Norton, 1944). Esta opção revelou-se vantajosa na medida em que a utilização do mesmo método quer para a hemicelulose e celulose implicou a utilização de menos reagentes para além de ser menos moroso.

A Figura 7.16 ilustra os passos seguidos no método enzimático. A massa das amostras foi pesada de acordo com o que está descrito em anexo, estas foram incubadas a 37°C com os respetivos reagentes e centrifugados. Após a centrifugação, foi efetuada a recolha do sobre nadante, ao qual foi aplicado o método colorimétrico para a medição da absorvância. Este processo relativo à determinação da hemicelulose e celulose (incubação, centrifugação e medição da absorvância) ver Figura 7.16, implicou alguns ajustes a determinados parâmetros:

- i. Granulometria da amostra

Relativamente à granulometria, inicialmente a amostra foi moída para um diâmetro inferior 1,00 mm, no entanto percebeu-se que a hidrólise não ocorreu completamente, o que remeteu para a utilização de uma granulometria inferior a 0,35 mm.

- ii. Tipo de material utilizado para a incubação

A amostra foi introduzida nos copos da centrífuga como se ilustra na Figura 7.15 que possuem uma base arredondada, estes foram colocados em copos de vidro com uma base plana para facilitar a posterior agitação. Os copos da centrífuga foram tapados com *parafilm* que foi necessário para evitar a evaporação dos reagentes e consequente secagem da amostra, o que impossibilitaria a centrifugação da amostra.



Figura 7.15 – Material utilizado na incubação das amostras

iii. Agitação da amostra durante a incubação

A agitação foi efetuada de um modo contínuo durante o tempo de incubação quer para a hidrólise da hemicelulose quer para a da celulose. Para a agitação foi necessário a utilização de um magneto de dimensões reduzidas para que o processo decorresse de forma homogénea. A placa magnética que proporcionou a agitação foi regulada para uma agitação não muito intensa para evitar que a amostra aderisse às paredes do copo.

Na Figura 7.5 podemos observar resumidamente o esquema do procedimento efetuado para a aplicação do método enzimático para hemicelulose e celulose.

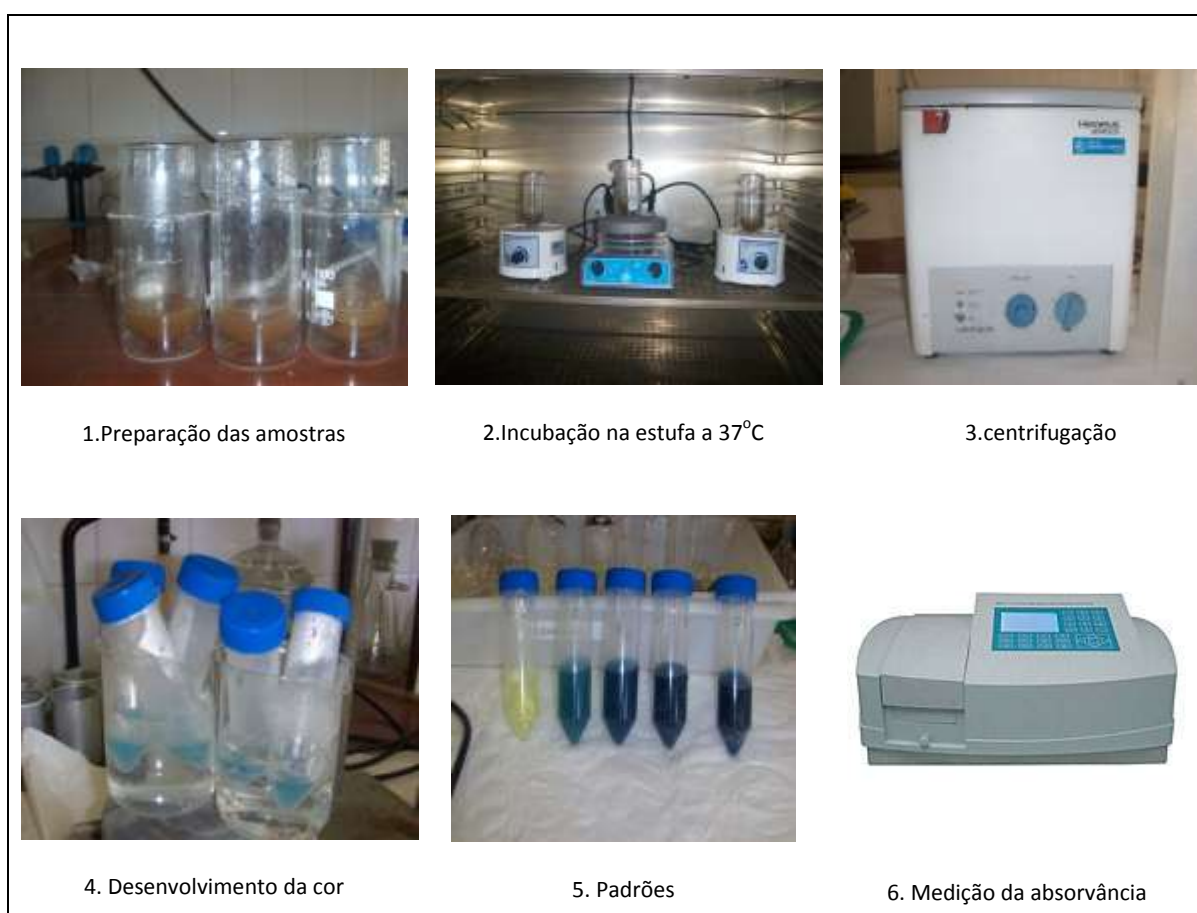


Figura 7.16 – Aplicação do método enzimático

O método enzimático foi apenas aplicado à amostra de biomassa inicial, uma vez que a sua implementação se revelou mais difícil do que inicialmente previsto. Por esta razão optou-se apenas pela aplicação à amostra inicial.

Na Figura 7.17 encontram-se apresentadas as retas de calibração obtidas para a glucose e xilose com as respetivas equações da reta e coeficientes de correlação.

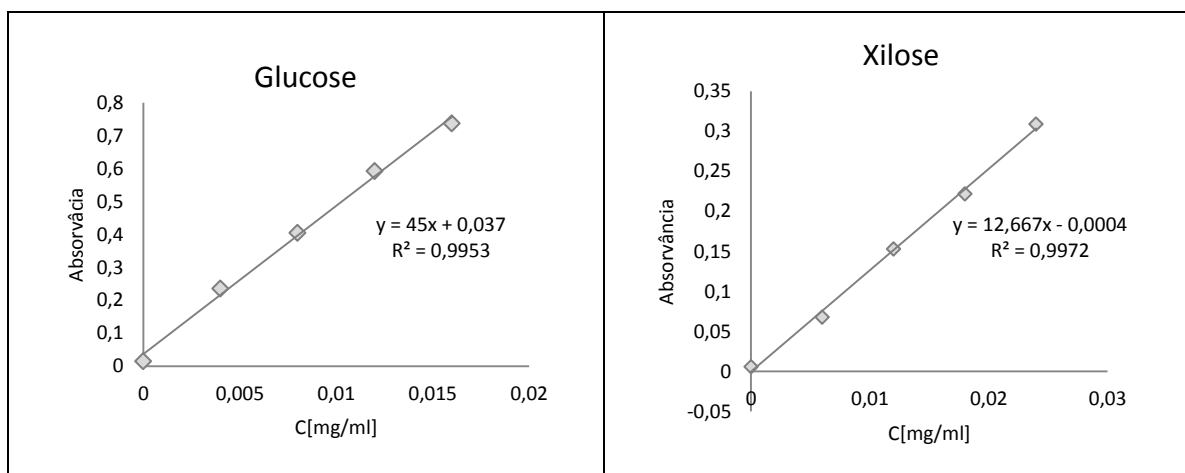


Figura 7.17 – Retas de calibração de glucose e xilose para determinação da celulose e da hemicelulose

Na Tabela 7.7 apresenta-se os valores obtidos através da medição espectrofotométrica dos brancos e réplicas da amostra analisada; absorvância, concentrações e o fator de diluição que foi apenas aplicado para a determinação da hemicelulose.

Tabela 7.7 - - Valores de absorvância obtidos através da medição espectrofotométrica para a amostra de biomassa inicial

Amostras	Xilose			Glucose			FD
	$m_{\text{incubação}}$ [mg]	Absorvância	C [mg/ml]	$m_{\text{incubação}}$ [mg]	Absorvância	C [mg/ml]	
Branco (sem enzima)	N.A	0,08	0,0010	N.A	0,020	0,002	12,5
Branco (com enzima)		0,195	0,0035		0,024	0,002	
#1	130	0,289	0,0056	4	0,186	0,015	
#2	100	0,284	0,0055	4	0,216	0,017	
#3	100	0,293	0,0057	4	0,189	0,015	

Após a aplicação da Equação 6.24 e Equação 6.25 obteve-se uma percentagem média de 25,6 % para a hemicelulose e de 1,35 % para a celulose. O teor de celulose obtido revela que a hidrólise da celulose provavelmente não ocorreu completamente o que resulta num teor baixo que não pode ser considerado viável.

7.2.3 ELEMENTOS SOLÚVEIS

Uma vez que podemos encontrar nutrientes em espécies vegetais, disponíveis em diferentes formas, é interessante observar a sua variação nas várias amostragens e de que forma podem ser mais facilmente solubilizados pela água da chuva. Na Figura 7.19 podemos observar os valores obtidos para os elementos solúveis presentes no filtrado resultante a extração com água (fervura durante uma hora) durante o método químico aplicado às amostras de biomassa.

Os elementos solúveis (Ca, Na, K e Mg) foram determinados a partir de absorção e emissão atômica, em que foram determinadas curvas de calibração que estão representadas na Figura 7.19.

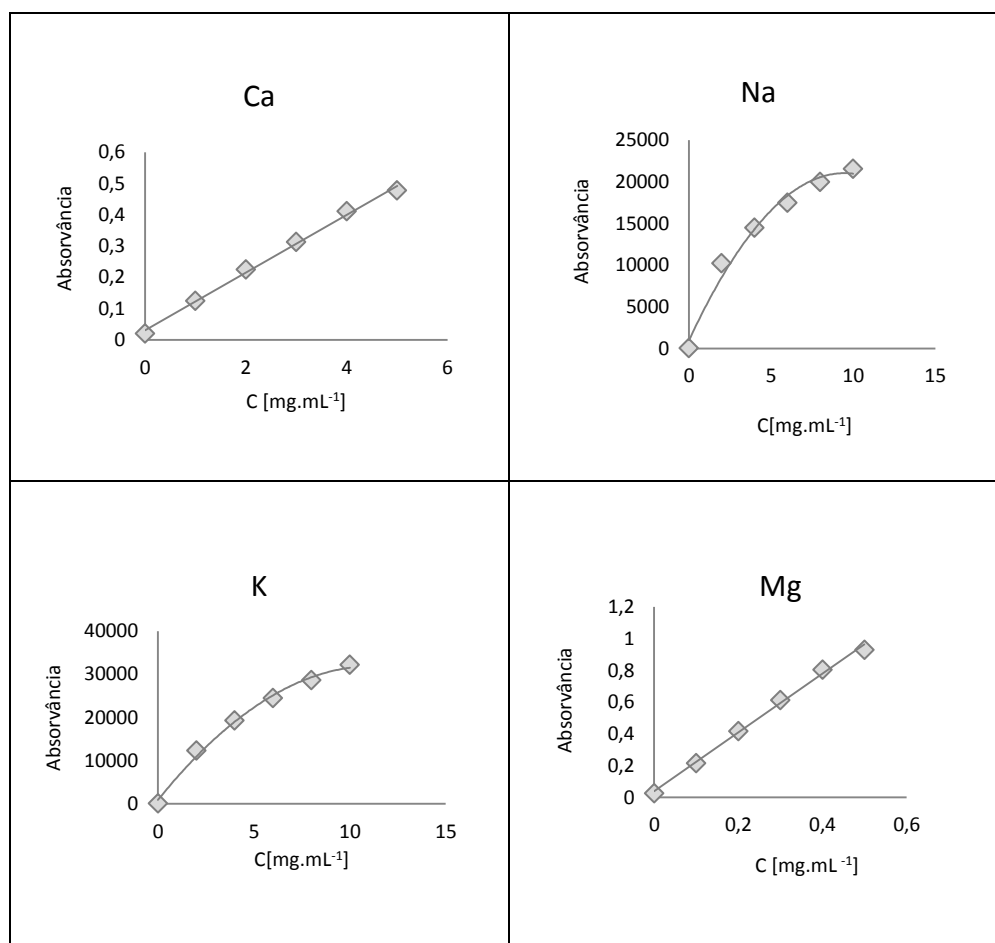


Figura 7.18 – Curva de calibração dos elementos solúveis (Ca, Na, k e Mg)

As concentrações dos elementos solúveis dos extratos aquosos foram obtidas a partir das curvas de calibração anteriores e referidos à massa seca extraída, resultando as concentrações mássicas representadas na Figura 7.19

Na Tabela 7.8 encontram-se os valores obtidos das concentrações dos elementos solúveis (Na, Ca, Mg e k) para as amostras (A_i , A_{fC_1} e A_{fC_4}) dos compostores e a massa seca antes da extração com água.

Tabela 7.8- Valores de concentração obtidos dos elementos solúveis das amostras com a respetiva massa seca antes da extração com água e percentagem de remoção dos elementos nos compostores

	Amostras	Elementos solúveis, mg.L ⁻¹				
		Massa amostra seca [g]	Ca	Mg	Na	k
C1	A _i	2,958	0,1805	0,3131	0,7597	1,6289
	A _f c ₁	3,003	0,2712	0,1548	0,5125	1,0633
	A _f c ₄	3,014	0,0515	0,0760	0,3009	0,6828
	% Variação (em C ₄)		71	76	60	58
C2	A _i	2,958	0,1805	0,3131	0,7597	1,6289
	A _f c ₁	3,016	0,1591	0,2363	0,6548	1,4778
	A _f c ₄	3,011	0,0947	0,1731	0,6340	1,1202
	% Variação (em C ₄)		48	45	17	31
C3	A _i	2,958	0,1805	0,3131	0,7597	1,6289
	A _f c ₁	3,008	0,1991	0,2746	0,7201	1,6044
	A _f c ₄	3,009	0,2134	0,3230	0,7903	1,9119
	% Variação (em C ₄)			N.A		

Na Tabela 7.8 pode-se observar os valores da massa seca utilizada na extração das amostras com água, os valores de concentração mássica obtidos dos elementos presentes nas amostras e a percentagem de remoção de cada elemento nos compostores. Os solúveis foram analisados por espectrofotometria de acordo com o que está descrito em anexo no ponto 3. Durante a análise não foi necessário proceder a nenhuma diluição com exceção do Mg, que para as amostras (A_i , A_{fC_4} , A_{fC_4}) do compostor 2 e compostor 3 obrigou a um FD de 5.

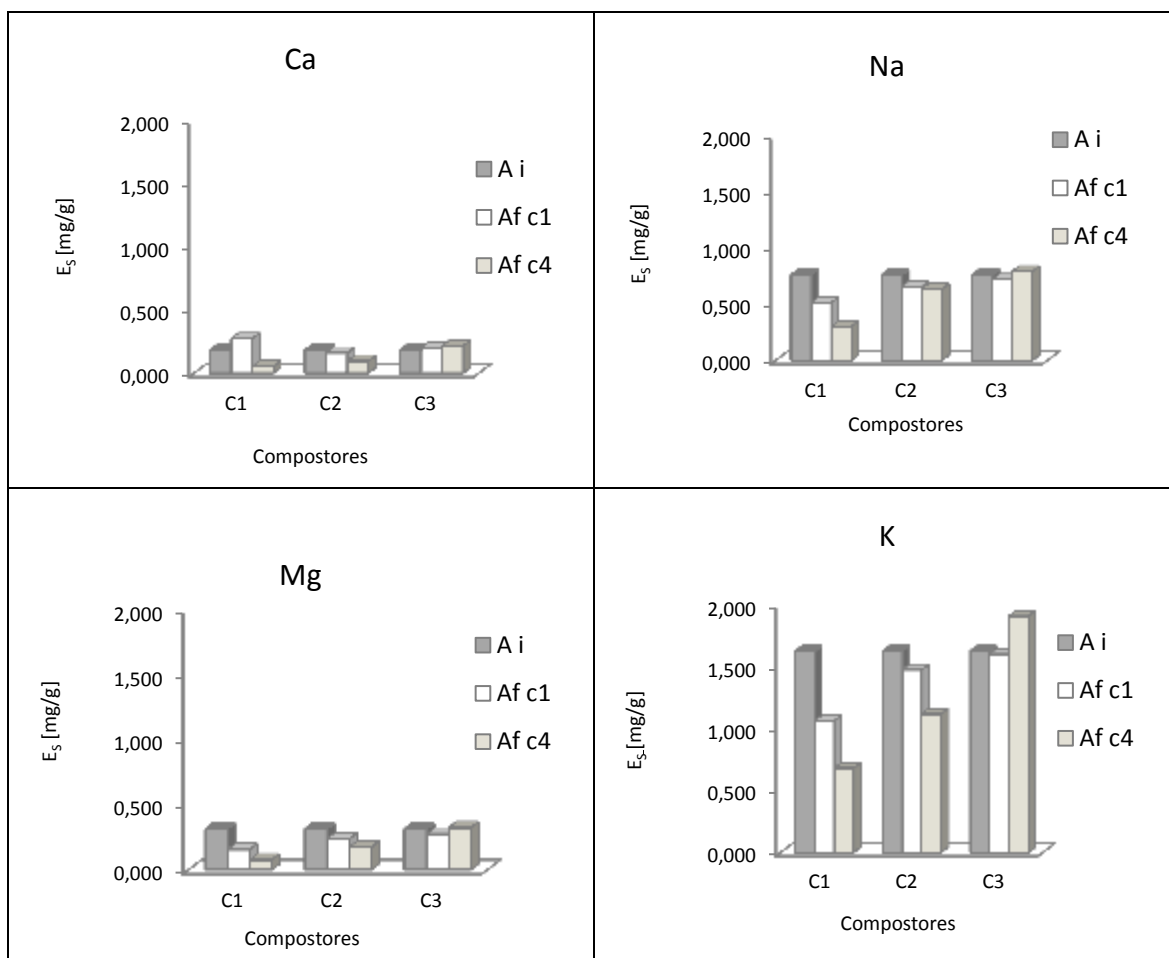


Figura 7.19- Valores dos elementos solúveis dos extratos aquosos das amostras recolhidas nos compostores

Através da Figura 7.19 pode-se observar que o elemento que se encontrava presente em maior concentração era o potássio, seguido do sódio. O cálcio e o magnésio encontram-se em menor concentração relativamente aos nutrientes referidos anteriormente. No entanto é o cálcio e o magnésio que apresentam uma maior remoção por lixiviação.

Relativamente à amostra inicial pode-se dizer que os diferentes nutrientes se encontram presentes de forma semelhante em todos os compostores.

- Cálcio

Em geral, o material continha uma concentração baixa deste nutriente.

O composto 1 possui uma concentração de Ca mais elevada para a amostra final da camada 1, quando comparada com amostra da camada 4 e com a amostra inicial.

No composto 2 observa-se uma diminuição da concentração da amostra inicial para a amostra final, sendo que a camada 4 apresenta uma menor concentração relativamente às restantes amostras.

O composto 3 apresenta um comportamento contrário ao composto 2 uma vez que a concentração aumenta ao longo das amostragens.

O cálcio apresenta uma percentagem de remoção mais elevada no composto 1 de (71 %) comparativamente com o composto 2 (48%)

- Sódio

Relativamente ao sódio verifica-se uma diminuição da concentração para o composto 1 e composto 2, desde amostra inicial até as amostras finais sendo que a concentração de A_iC_1 é mais elevada relativamente à A_fC_4 . Podemos observar que a diminuição é mais acentuada para o composto 1.

O material contido no composto 3 revela um comportamento diferente pois apresenta uma concentração mais elevada para A_fC_4 , ao contrário do que acontece no composto 1 e no composto 2. A concentração de Na em A_i e A_fC_1 apresentam-se muito semelhantes.

A percentagem de remoção foi significativamente mais elevada no composto 1 do que no composto 2.

- Magnésio

O Mg apresenta um comportamento semelhante ao Na embora, as concentrações deste sejam mais inferiores.

A percentagem de remoção para o Mg verificou-se mais elevada no composto 1 (76%) do que no composto 2 (45%)

- Potássio

O potássio é o nutriente que se observa em maior concentração nas amostras, a concentração de potássio foi mais elevada em A_fC_4 no composto 3.

A variação da concentração de potássio diminui ao longo do tempo. Relativamente às amostras finais observa-se uma menor concentração na camada 4, para os compostores 1 e 2, com exceção do composto 3.

O potássio apresenta uma percentagem de remoção tal como todos os restantes elementos mais elevado para o composto 1 (58%) do que no composto 2 (31%).

No final encontram-se presentes em concentrações diferentes nos três compostores. Em geral pode-se dizer que nos compostores 1 e 2 os quatro elementos sofreram uma variação significativa ao longo do tempo (à exceção do cálcio na camada superior do composto 1).

Em geral pode-se dizer a concentração de cálcio assim como o magnésio não sofreram uma variação significativa ao longo do tempo.

Os compostores 1 e 2 apresentam uma diminuição dos valores de concentração de A_i para A_f . Relativamente às duas amostras finais comparadas a camada 4 apresenta valores de nutrientes mais baixos.

Estes resultados revelam o efeito da chuva na modelização destes elementos, sendo mais expressivo para o potássio e para o compostor 1 (para os quatro elementos). Este resultado era expectável pois o compostor 1 esteve exposto à chuva durante mais tempo.

O compostor 3 revela concentrações muito semelhantes para A_i e A_{fC_1} e na última camada uma concentração mais elevada. Este resultado deve-se ao fato do compostor 3 não estar sujeito à lixiviação pela água da chuva e simultaneamente revelar degradação dos compostos orgânicos, resultando no aumento da fração mássica destes elementos inertes.

A percentagem de variação foi sempre mais elevada no compostor 1 comparativamente ao compostor 2 com percentagem entre os 58% e os 76%. O Mg foi o elemento que sofreu uma maior degradação, ao contrário do sódio que foi o que apresentou uma percentagem de degradação mais baixa de (17%) no compostor 2.

O compostor 3 não apresenta percentagem de degradação uma vez que a amostra final foi a que apresenta valores de concentração mássica mais elevados na amostra final. O que ocorre pelos motivos já referidos anteriormente.

7.2.4 AZOTO KJELDAHL

Na Figura 7.20 podemos observar os valores de azoto presentes nas amostras de biomassa

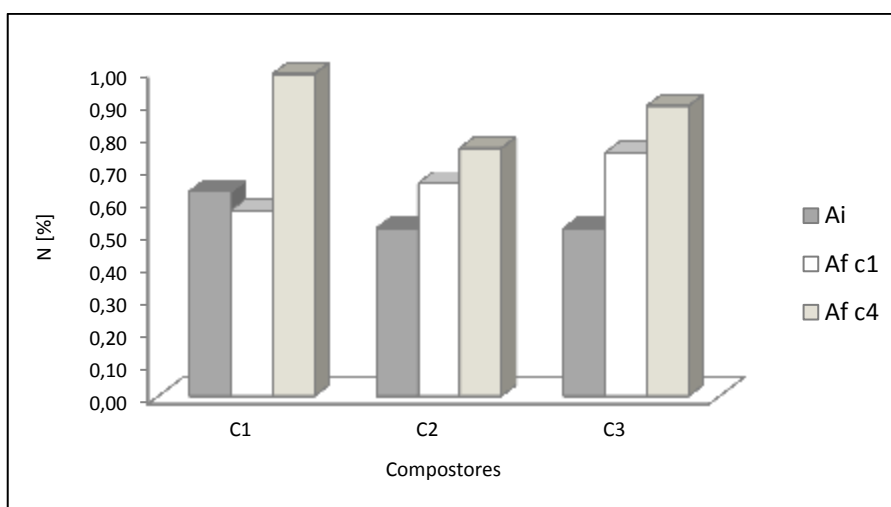


Figura 7.20- Valor do azoto Kjeldahl para as amostras iniciais e finais

O azoto presente em A_i do compostor 1 é ligeiramente mais elevado do que nas amostras iniciais do compostor 2 e 3. Provavelmente esta pequena variação está relacionada com o fato do sub-cuberto vegetal utilizado ser recolhido em diferentes alturas, podendo a quantidade de folhas ser diferente.

Relativamente às amostras finais podemos observar que a camada 4 possui maior percentagem em azoto do que a camada 1. A percentagem mais elevada de azoto observou-se no compostor 1 na camada 4, seguida da camada 4 do compostor 3.

Em geral pode-se dizer que a percentagem de azoto aumentou ao longo do tempo essencialmente no material localizado no fundo dos compostores. Tal verifica-se mais acentuadamente para o compostor 1.

7.2.5 RAZÃO C/N

Para proceder ao cálculo da razão ponderal de C/N, foi necessário estimar o teor de carbono nas amostras, um vez que não foi possível no âmbito do presente estudo realizar a análise elementar do material. Assim admitiu-se que o carbono surge na forma de celulose e estimou-se o teor de carbono em bs nos sólidos voláteis através da fórmula empírica da celulose ($C_6H_{10}O_5$).

Relativamente ao cálculo do azoto (N), foram considerados os valores obtidos na secção 7.2.4 em [%] em bs.

Os resultados obtidos para a razão C/N encontram-se apresentados na Tabela 7.9.

Tabela 7.9 - Razão C/N das amostragens dos compostores (C1,C2 e C3)

Amostras	C1			C2			C3		
	% C	% N	C/N	% C	% N	C/N	% C	% N	C/N
A_i	43,7	0,626	69,8	43,9	0,515	85,1	43,9	0,514	85,1
$A_f C_1$	43,6	0,568	76,7	43,7	0,651	67,1	43,2	0,745	58,7
$A_f C_4$	42,8	0,986	43,4	43,5	0,759	57,597	42,2	0,889	49,2

Numa primeira análise podemos dizer que os valores obtidos para a razão C/N é relativamente elevado o que poderá influenciar a sua potencialidade de aplicação no solo, uma vez que o composto que possui esta característica ao ser aplicado no solo poderá roubar azoto contido neste, inibindo o crescimento das plantas. No entanto, como cerca de 50% do material final é

constituído por celulose mais lenhina, de degradação lenta, pode considerar-se que 50% do carbono biodisponível, atenuando o potencial efeito inibidor.

Pode-se dizer que a razão C/N diminui das amostras iniciais para as amostras finais, com exceção do compostor 1 na primeira camada onde se pode observar uma razão mais elevada relativamente à amostra inicial do mesmo compostor pois o teor em azoto é mais baixo. Uma possível explicação poderá ser uma maior perda de folhagem e migração para as camadas inferiores, causada pela extensa exposição à chuva, durante o período de experiência.

Nos compostores 2 e 3 a razão diminui ao longo do tempo e em relação às diferentes camadas das amostras finais verificamos que C/N é menor na camada do fundo. Assim, sendo pode-se dizer que ao longo do tempo ocorreu degradação do material e esta foi mais acentuada no material localizado no fundo dos compostores e com conservação do azoto no material. O fato da biomassa estar exposta à chuva ou em contato com o solo não parece influenciar neste parâmetro.

7.2.6 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico foi determinado por queima de três amostras de biomassa por compostor. Os resultados relativos ao poder calorífico superior (PCS) em bs das diferentes amostras de biomassa são apresentados na Figura 7.21.

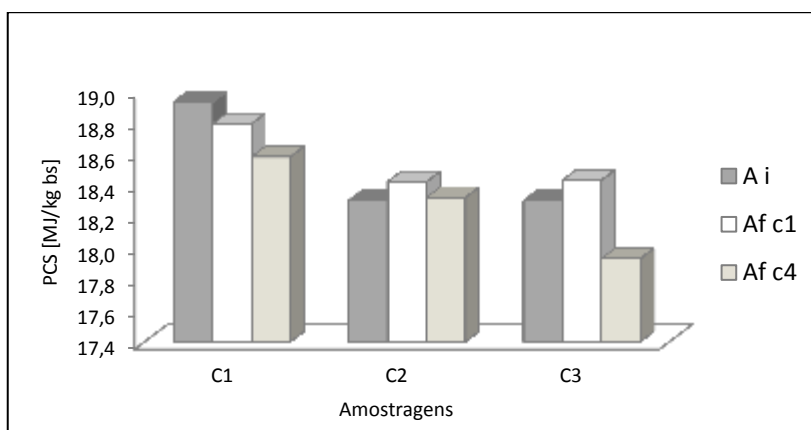


Figura 7.21- Valores de PCS em bs para as amostras iniciais e finais de biomassa

O PCS em bs das amostras de biomassa inteira analisada situa-se na gama dos 18, a 19,0 MJ/kg. O que significa que a variação de PCS das amostras é muito pequena. Ou seja o PCS mantém-se praticamente constante. No entanto amostra inicial do compostor 1 revelou o valor mais elevado

de PCS obtido relativamente a todas as amostras analisadas. Ao contrário a amostra para a qual se verificou o valor de PCS menos elevado foi a A_fc₄ do compostor 3.

Tentando eliminar o efeito direto da degradação da biomassa no PCS, representou-se graficamente o PCS numa base seca sem cinzas (bssc) que podemos observar na Figura 7.22, de modo a avaliar assim a influência dos processos naturais de alterações da composição (CHO) da matéria orgânica que ocorrem.

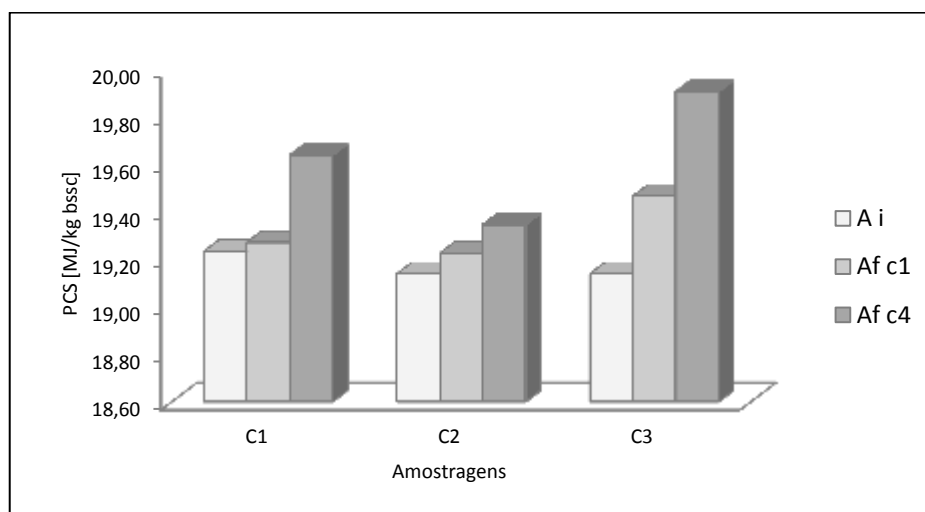


Figura 7.22- Valores de PCS em bssc para as amostras iniciais e finais de biomassa

A análise da figura anterior permite concluir que, o PCS em bssc da biomassa varia na gama dos 19,0 a 20,0 MJ/k, com incrementos positivos.

De um modo geral, o PCS não foi afetado pela degradação da biomassa que ocorreu nos compostores, ou seja, esta não foi suficientemente intensa para alterar o nível de oxidação do carbono e consequentemente o PCS.

7.2.1 ÍNDICE DE RESPIRAÇÃO DINÂMICA

A maturidade do composto é um parâmetro muito importante para a avaliação da qualidade do composto como condicionador de solos. Pois, quando o composto não se encontra maturado pode afetar o crescimento das plantas e o desenvolvimento de micro-organismos patogénicos.

Na Figura 7.23 encontra-se ilustrada a evolução da temperatura e do consumo de O₂ do compostor 1, do compostor 2 e do compostor 3, respetivamente quando o material final foi sujeito a um ensaio de determinação do índice de respiração dinâmica, a 35°C.

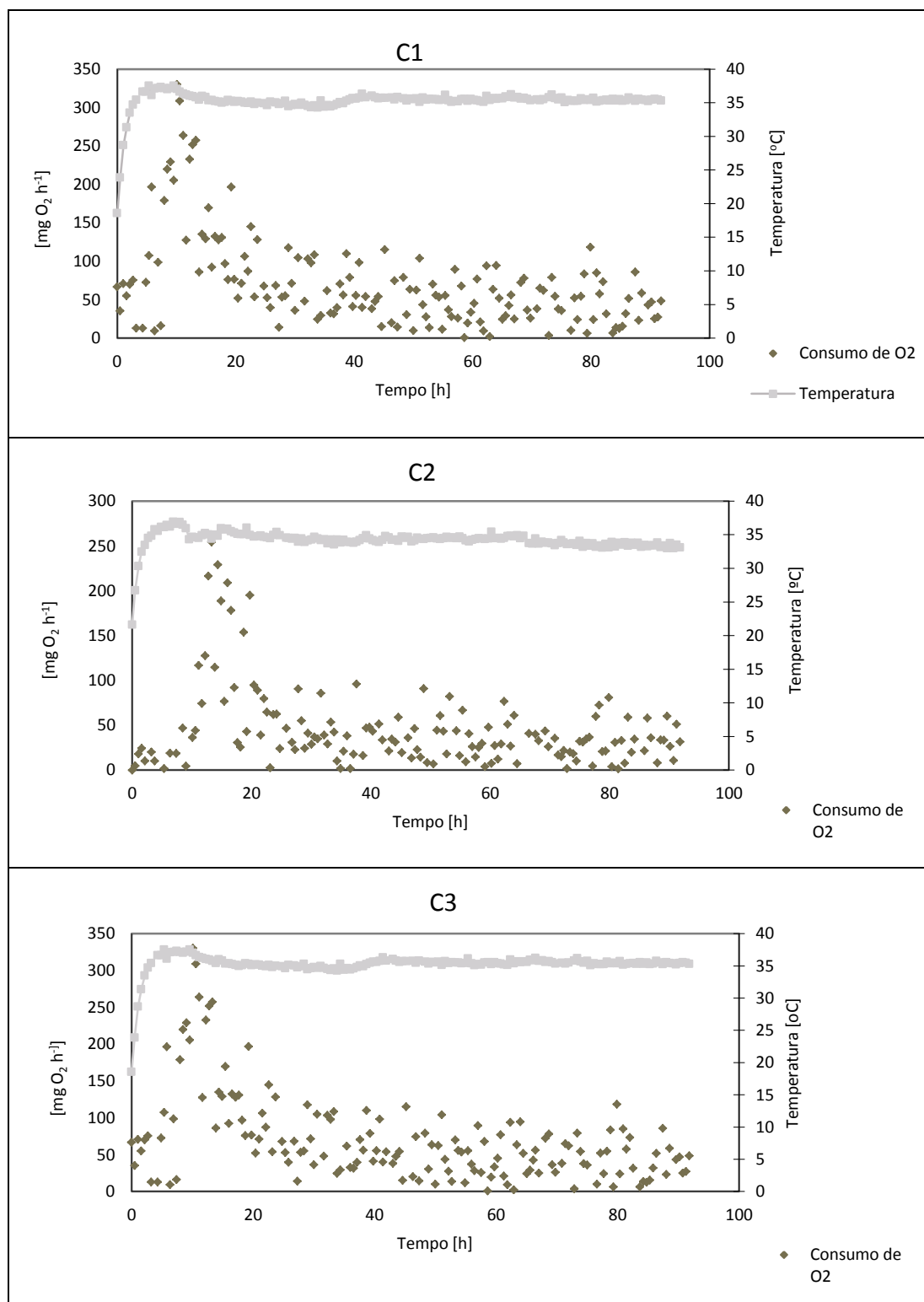


Figura 7.23 – Evolução da temperatura e consumo de oxigénio para o teste IRD com o material dos compostores (C1,C2 e C3)

O teste de IRD revela para os compostores uma elevação do consumo de oxigénio nas primeiras 15 horas, observando-se de seguida a sua diminuição para valores estáveis.

O material revela um comportamento semelhante nos três compostores, apenas de o fato do compostor 2 apresentar um “lag” inicial e a elevação de oxigénio se estender até próximo das 20 horas.

Na Tabela 7.10 encontram-se apresentados os valores e do consumo de oxigénio e de IRD.

Tabela 7.10 – Valores médios do consumo de oxigénio e de IRD

Compostor	Massa seca [g]	W_{sv}	Massa SV [g]	Consumo de O_2 [$mgO_2 h^{-1}$]	IRD [$mgO_2 g SV^{-1}h^{-1}$]
1	295,08	0,9780	288,6	140,7	0,488
2	215	0,9882	212,5	95,3	0,449
3	353	0,967	341,2	204,2	0,599

Através da Tabela 7.10 pode-se dizer que o compostor 1 apresentou um consumo médio de O_2 $mg O_2 h^{-1}$, máximo de 24 horas de medições a que corresponde um IRD de $0,488 mg O_2 g sv^{-1}h^{-1}$, o compostor 2 apresenta um IRD de $0,449 O_2 g sv^{-1}h^{-1}$ e o compostor 3 revelou o IRD mais elevado de $0,599 O_2 g sv^{-1}h^{-1}$.

Em geral podemos dizer que, o material final (composto) apresenta-se estabilizado, uma vez que os valores obtidos são inferiores a $1,0 mg O_2 g SV^{-1}h^{-1}$ que segundo (Ferrer, et al., 2005) significa que se encontra estabilizado.

7.2.2 TESTE DE FITOTOXICIDADE COM ENSAIO DE VASO

O ensaio de vaso foi realizado de acordo com o que se encontra descrito na seção 6.2.9. Após o crescimento durante 15 dias, podemos observar o desenvolvimento das sementes de *L.multifolium* colocadas nos vasos na Figura 7.24.



Figura 7.24– Resultados obtidos no ensaio de vaso efetuado com o composto resultante da degradação de biomassa dos compostores

Os resultados obtidos através da Equação 6.31 encontram-se apresentados na Tabela 7.11

Tabela 7.11 – Valores obtidos do índice de tolerância obtido no teste de vaso realizados com o composto obtido no fim do processo de degradação da biomassa dos compostores

Amostra	Réplica	Massa seca	Média	IT	IT médio
Branco	#1	0,633	0,634	NA	NA
	#2	0,63			
	#3	0,639			
C1	25%	#1	0,732	1,155	1,095
		#2	0,654	1,032	
		#3	0,696	1,098	
	50%	#1	0,641	1,011	0,987
		#2	0,629	0,992	
		#3	0,607	0,957	
C2	25%	#1	0,634	1,000	1,192
		#2	0,924	1,457	
		#3	0,709	1,118	
	50%	#1	0,563	0,888	1,012
		#2	0,626	0,987	
		#3	0,736	1,161	
C3	25%	#1	0,646	1,019	1,125
		#2	0,752	1,186	
		#3	0,741	1,169	
	50%	#1	0,421	0,664	0,720
		#2	0,513	0,809	
		#3	0,435	0,686	

O IT mais elevado significa que o composto possui mais qualidade do que um que possui um IT menor. Assim sendo, é possível perceber qual foi o composto que tinham melhor qualidade dos três compostores e que quantidade deste é mais adequada aplicar no solo.

Os composto encontra-se estabilizado quando $IT > 1$ (Haug, 1993), o que significa que o composto resultante do compostor 2 se encontra estabilizado uma vez que possui um $IT > 1$ para a razão de 25% e para razão de 50%. Através da análise da tabela anterior podemos dizer que composto que resultou do compostor 3 para uma razão de 50% possui o IT mais baixo, no entanto para a razão de 25% o $IT > 1$, o que significa que quando o composto é utilizado em maior quantidade este passa ser inibidor para as plantas impedindo o seu crescimento. Relativamente ao compostor 1 este possui um $IT > 1$ para a razão de 25% mas inferior no que diz respeito à razão de 50% apesar de se encontra muito próximo da estabilização.

De um modo geral pode-se concluir que o composto para uma razão de 25% se encontra estável e possui as características adequadas para aplicação no solo sem prejudicar o crescimento das plantas.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo do tempo a prática de uso de biomassa do sub-coberto vegetal como condicionador de solos tornou-se numa prática ancestral, que foi caindo em desuso. No entanto, esta prática tem vindo a ser tida cada vez mais em consideração uma vez que o uso deste método, pode acarretar benefícios socioeconómicos através das potencialidades do sub-coberto vegetal como recurso, fonte de nutrientes e fonte energética.

Com o presente trabalho pretendeu-se concretizar um conjunto de objetivos que se relacionam com questões da utilização da biomassa de sub-coberto vegetal e sua valorização como condicionador de solos assim como a sua valorização energética.

Neste capítulo oito expõem-se as considerações finais retiradas da realização do trabalho.

8.1 CONCLUSÕES

Em relação à influência dos vários parâmetros no processo de degradação podemos dizer que as diferentes condições a que os compostores foram sujeitos influenciam no processo de degradação, uma vez que os resultados obtidos foram diferentes nos três compostores.

Comparando as características a que os compostores foram sujeitos, podemos dizer que o compostor 3, que se encontrava fechado com humidade controlada (por adição periódica de água), sofreu uma maior degradação mantendo durante mais tempo as condições de temperatura acima da ambiente. Ao contrário do que observou no compostor 2, que sofreu uma degradação do material pouco elevada, o que se deveu á época em que foi constituído uma vez que não esteve sujeito a época de chuva intensa, que não proporcionou condições ótimas de humidade para a atividade microbiológica. Neste compostor a baixa humidade também é consequência de não estar em contato com o solo, proporcionando uma maior convecção natural com remoção de humidade. O compostor 1 sofreu uma degradação do material ligeiramente inferior ao compostor 3, o que poderá ser explicado pelo fato do compostor 3 se encontrar fechado o que levou à elevação da temperatura ativando e criando a condição de temperatura ótima dos micro-organismos.

O parâmetro do CO₂ apresenta em todos os compostores um pico de CO₂, o que revela o início da atividade microbiológica e o início do processo de degradação. No entanto, este parâmetro revela picos posteriores que podem ser explicados pelas condições climáticas como a pluviosidade.

Podemos dizer que o solo tem influência na biomassa em determinadas circunstâncias, uma vez que os parâmetros da temperatura e CO₂ revelam diferenças quando comparadas as várias zonas dos compostores.

Em relação ao azoto podemos dizer que a percentagem aumentou ao longo do tempo essencialmente no material localizado no fundo dos compostores. Tal, verifica-se acentuadamente para o compostor 1. O que poderá advir, do fato deste compostor ter um maior período de operação que os restantes.

Em relação à composição química, se admitirmos, que não ocorreram transferências significativas entre o solo e o material dos compostores, podemos concluir que ocorreu a degradação do material, uma vez que a fração de lenhina, celulose, hemicelulose e extratáveis diminuiu em geral ao longo do tempo.

A aplicação do método enzimático para determinação das fibras era à partida um método vantajoso em relação ao método químico uma vez que é um método menos moroso e menos complexo a nível de procedimento de trabalho e mais seletivo na análise dos componentes, para além de ser economicamente mais viável. No entanto, este método revelou muitas dificuldades de aplicação do procedimento da bibliografia, tendo sofrido ajustes nas etapas do procedimento. A aplicação deste método requeria uma maior disponibilidade de tempo para que se pudesse explorar melhor e perceber os parâmetros e variáveis de influência. No entanto podemos considerar que é um método que poderá vir a ser aplicado após os reajustes efetuados, revelando-se vantajoso em relação ao químico em alguns aspetos.

A comparação da remoção dos elementos solúveis (Ca, Na, Mg e K) nos diferentes compostores evidencia que ter a biomassa exposta à chuva, será uma vantagem do ponto de vista da utilização como combustível, pois remove sais problemáticos nos processos de combustão. O cálcio e o magnésio embora se encontram em menor concentração, do que o sódio e o potássio, são os que são removidos em maior extensão por lixiviação.

Relativamente ao poder calorífico observou-se uma variação mínima entre as várias amostras analisadas. Apesar de se ter observado uma ligeira variação ao longo do tempo dos valores do PCS bsc que aumentou ao longo do tempo, pode-se dizer que a degradação do material não alterou significativamente o nível de oxidação de carbono.

É de referir que a degradação do material ocorreu de uma forma mais intensa nas camadas intermédias e no fundo dos compostores. No geral, os compostores sofreram uma degradação significativa, podendo ainda se proceder a alterações das condições de disposição da biomassa, assim como, do controlo das mesmas.

Relativamente à qualidade do composto para aplicação no solo, através do IR podemos dizer que o composto quando aplicado em quantidades não superiores a 25% apresenta benefícios para o crescimento das plantas. No entanto, quando aplicado em quantidades superiores pode produzir efeitos tóxicos inibindo o crescimento das mesmas.

Finalmente, constatou-se que as condições de degradação do compostor 1 são as que globalmente se apresentam mais vantajosas para a preparação da biomassa do sub-coberto vegetal, para ser utilizada como condicionador de solos ou como combustível.

8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos com a realização do presente estudo, revelam que existem parâmetros que ainda requerem atenção para além de exploração de outros parâmetros como:

- O processo de amostragem deverá ser feito de maneira a avaliar as diferentes zonas do material em degradação, uma vez que através dos resultados verificou-se diferenças no processo de degradação.
- A realização de compostores ou pilhas de material de biomassa florestal deverá conter condições diferentes de deposição, mas estar sujeito às mesmas condições climáticas uma vez que estas influenciam o processo. Se estas foram sujeitas às mesmas condições climáticas de operação, poderá perceber-se quais as condições ótimas de operação.
- Avaliar a incorporação do composto resultante da degradação em diferentes tipos solo e avaliar o crescimento de diferentes espécies de plantas.

9 BIBLIOGRAFIA

Adani, Fabrizio, et al. 2006. Modification of soil humic matter after 4 years of compost application. Science Direct, 2006.

AEA. 2008. Artigos. *Agência Europeia do ambiente*. [Online] 15 de 11 de 2008. [Citação: 14 de Março de 2011.] <http://www.eea.europa.eu/pt>.

—. **2011.** *Sinais 2011 A globalização, o ambiente e você*. Dinamarca : Agência Europeia do Ambiente, 2011.

Baeta-Hall, Lina, et al. 2002. A compostagem como processo de valorizaçãodos resíduos produzidos na extracção de azeite em contínuo. *Boletim de Biotecnologia*. 2002.

Berchielli, Telma, et al. 2001. <http://www.scielo.br.scielo>. [Online] 2001. [Citação: 10 de Dezembro de 2011.]

Brito, L.M.C.M. 2005. esapl. *Manual de compostagem*. [Online] 2005. [Citação: 23 de Novembro de 2010.] <http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem>.

Cerveira, Ana F. 2008. *Compostagem Doméstica Aplicada a uma escola EB 2,3*. Universidade de Aveiro - Departamento de Ambiente e ordenamento : s.n., 2008.

Coelho, Dora. 2006. *Estudo sistemático da composição química das fibras de Arundo donax e a sua evolução durante a produção de pasta de papel através do processo organosolv*. Departamento de Química- Universidade de Aveiro : s.n., 2006.

Cordeiro, Nathalie. 2010. *Compostagem de resíduos verdes e avaliação dos compstos obtidos - cado de estudo da ALGAR S.A.* Lisboa : Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, 2010.

D. E. Akin, L. L. Rigsby,1 Anand Sethuram, W. H. Morrison III,1. 1995. Alterations in Structure, Chemistry, and Biodegradability of Grass Lignocellulose Treated with the White Rot Fungi Ceriporiopsis subvermispore and Cyathus stercoreus. 1995.

DGRF. 2009. *Estratégia Nacional para as florestas - Documento Final*. s.l. : DirecçãoGeraldos RecursosFlorestais, 2009.

Dias, João. 2002. *Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas*. UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA : Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, 2002.

Dias, M. A. 2009. *Avaliação do processo da biomassa de arbustos na floresta*. Universidade de Aveiro- Departamento de Ambiente e ordenamento : s.n., 2009.

Directiva 2001/77/CE, de 27 Setembro de 2001.

DRAP. 2011. *Compostagem – Sessão prática*. s.l. : Ministério de Agricultura Desenvolvimento Rural e pescas, 2011.

Epstein, E, et al. 1976. A Forced Aeration System for Composting Waste-Water Sludge. *Journal WPCF*. 1976.

Fernandes, Paulo L. 1999. *Estudo Comparativo e Avaliação de Diferentes Sistemas de Compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos*. Coimbra : Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil pela Universidade de Coimbra, 1999.

Ferrer, Antoni, Gómez, Raquel e Lima, Felicitas. 2005. The use of respiration indices in the composting. *Waste manage*. 2005.

Filho, Ademar, Ishikawa, Mônica e Silva, Virgolino. 2002. Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura. *Calderon Consulting*. [Online] 2002. <http://www.emepa.org.br/anais/volume2/av209.pdf>.

—. **2002.** *Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura*. 2002.

Fogarty, AndrEew e Tuovinen, Olli H. 1991. Microbiological Degradation of Pesticides in Yard Waste Composting. *American Society for Microbiology*. 1991.

Frade, V.M. 2011. Estudo do aumento de escala do processo enzimático de hidrólise da celulose obtida a partir de residuo lenhinocelulósicosdo bagaço da cana (*Saccharum officinarum* L.). 2011.

G. Jung, Hans-Joachim, et al. 1999. Accuracy of Klason Lignin and Acid Detergent Lignin Methods As Assessed by bomb calorimetry. 1999.

Halliwell, Geoffrey e Halliwell, Nigel. 1984. Cellulose. [autor do livro] Bergmeyer Ulrich, Jurgen Bergmeyer e Marianne Grabl. *Methods of Enzymatic Analysis - Volume VI*. Deerfield Beach, Florida : Third, 1984.

—. **1984.** Hemicelluloses. [autor do livro] Hans Ulrich, Bergmeyer Jurgen e GraBl. *Methods of Enzymatic Analysis- Volume VI*. Deerfield Beach, Florida : Third, 1984.

Haug, R.T. 1993. *The Practical Handbook of Composting Engineering*. 1993.

Helmberger, Sara. 2009. Bioethanol production of 2nd generation. *Bioenergy - Renewable energy*. [Online] 2009. <http://wiki.lamk.fi>.

INETI/ADENE. 2001. *Energias Renováveis em Protugal - Relatório síntese*. Lisboa : ADENE / INETI, 2001.

Infopédia. 2003-2011. *Húmus*. [Online] Porto Editora, 2003-2011. [http://www.infopedia.pt/\\$humus,2](http://www.infopedia.pt/$humus,2).

JECFA. 2003. Mixed xylanase, β -glucanase enzyme preparation, produced by a strain of *Humicola insolens*. s.l. : FNP, 2003.

Johnson, Francis X e Linke-Heep, Claudia. 2007. *Industrial Biotechnology Biomass Utilisation*. Vienna : United Nations Industrial Development Organization, 2007.

Martins, N.D. 2009. *Avaliação da Biodegradabilidade de Resíduos Através do Seu Teor em Lenhina*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Universidade Nova de Lisboa : s.n., 2009.

Matos, Carlos A. 2007. *Valorização Energética Sustentável de Biomassa dos Resíduos Florestais da Mata Atlântica (Brasil)*. Lisboa : Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de ciência e Tecnologia , 2007.

Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A. 2008. Tratamento Bológico- Comppostagem. *Apontamentos teóricos da disciplina Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos/V12*. Universidade de Aveiro : s.n., 2008.

Meid. 2010. *Plano Novas Energias ENE 2020*. Lisboa : Ministério da economia da inovação e do desenvolvimento, 2010.

Naturplas. Polissacarídeos. *Naturplas*. [Online] [Citação: 15 de Fevereiro de 2011.] <http://cvnaturplas.dnsalias.com>.

Netto, Carlos P. 2008. *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*. Universidade Nova de Lisboa Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente : s.n., 2008.

Norton, Nelson. 1944. Photometric adaptation of the smogyi method for the determination of glucose. *May Institue for Medical Research of the Jewish Hospital*. 1944.

Nunes, Isabel. 2008. Compostagem. *Apontamentos teóricos da disciplina de tratamento e gestão de resíduos sólidos*. 2008.

Piedade, Roberto. 2010. A Biomassa no contexto da ENE 2020. 2010.

Predicting Forage Indigestible NDF from Lignin Concentration. **M. J. Traxler, 1, D. G. Fox,2, P. J. Van Soest, A. N. Pell, C. E. Lascano,. 1998.** Department of Animal Science, Cornell University, Ithaca, NY 14853; Centro Internacional de Agricultura Tropical : s.n., 1998.

Protocolo 4500 - Norg B. *Standard Methods*.

RP. 2009. *Plano Nacional de ação para as energias Renováveis* . s.l. : República Portuguesa, 2009.

Rudnik, Ewa. 2008. Composting methods and legislation. *Compostable Polymer Materials*. s.l. : Elsevier, 2008.

Russo, Mário A. 2003. *Tratamento de resíduos sólidos*. Coimbra : Faculdade de Ciências e Tecnologia Deparatamento de Engenharia Civil- Universidade de Coimbra, 2003.

S.Kelley, Stephen, et al. 2003. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. *Biomass & Bioenergy*, 2003.

Santana, Márcia e Cavali, Jucilene. 2006. Fundamentos e Avaliação Comparativa de Métodos para Análise de. 2006.

SETOM. 2010. *Le compostage de déchets verts*. France : Syndicat mixte pour L'étude et le Traitement des Ordures Ménagères, 2010.

Silva, David F. 2009. *Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características so biocombustível*. Departamento de Ambiente e Ordenamento : Universidade de Aveiro , 2009.

Singh, Bruce. Composting Steer Manure. *Imperial Compost*. [Online] [Citação: 15 de Fevereiro de 2011.] <http://imperialcompost.com>.

Smidta, E., et al. 2008. Co-composting of lignin to build up humic substances—Strategies in waste management to improve compost quality. *Elsevier*. 2008.

Sousa, Florindo e Neves, Tony. 2006. http://www.slideshare.net/florindo_sousa/biomassa-florestal. *slideshare*. [Online] 2006.

Stentiford, E.I. 1996. Composting control: Principles and Practice. [autor do livro] De Bertoldi M. *The Sciences of Composting*. England : Blackie Academic and Professional, 1996.

Tecator. 1987. *Application note* . 1987.

Tuomela, M., et al. 1999. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*. 1999.

wikipedia. Linhina. [Online] <http://en.wikipedia.org>.

ANEXO A

Procedimentos e análises

1. Análise de componentes da biomassa

Preparação da amostra

Amostra seca na estufa a 105°C ou seca ao ar, com teor de humidade conhecido.

Amostra é moída passando num crivo de 1mm.

Nota: a secagem a 105°C deve constar de um período de secagem durante 12h a 80°C seguido de secagem a 105°C até peso constante (acima de 2h).

Extração de lípidos e ceras

(Necessário caso as amostras contenham mais de 5% de lípidos e ceras)

Reagentes e soluções

- ✓ Mistura de etanol +Tolueno (1:2)
 - Colocar 150 ml de Etanol num balão de 500 ml e adicionar 300 ml de Tolueno
- ✓ Solução de etanol a 95%
 - Para um volume final de 500 ml, colocar 475 ml de etanol a 100% e 25 ml de água bidestilada

Procedimento

- Utilizar a amostra seca ao ar ou a 60°C na estufa;
- Moer as amostras com crivo de 0,7 mm (0,4 ou 0,6 mm);
- Pesar com rigor $\pm 3,000$ g de amostra para cada cartucho, e depois de colocar um filtro no cartucho por forma a impedir a perda de amostra, colocá-lo no destilador de sloxtec da Tecator durante 4h
- Colocar (2h na posição de “Boiling” e mais 2h na posição de “Rinsing”);
- Adicionar 50 ml da mistura Etanol + Tolueno no recipiente de alumínio, e ligar a água de refrigeração.
- No fim das 4 h de extração, transferir o cartucho com a biomassa para um funil de Buchner e lavá-lo com etanol para remover o tolueno;
- Levantar o cartucho ao extrator, fazendo agora a extração com etanol a 95%, durante um período não inferior a 4h;

- No final deste tempo, transferir novamente o cartucho para um funil de büchner e remover o excesso de solvente com a sucção a vácuo, e lavar o cartucho com água destilada para remover o etanol;

Extração de solúveis com água:

Procedimento - após extração de lípidos

- Transferir toda a amostra (± 3 g) do cartucho para um erlenmyer de 1L e adicionar 500 mL de água destilada a ferver, lavando o cartucho com a água;
- Colocar o frasco num banho-maria durante 1h, mantendo a água do banho na temperatura de ebulição; NOTA: querendo analisar o extrato de acordo com a norma de determinação de solúveis em biomassa, a extração deverá ser efetuada durante 4 horas.
- Após a extração (cozimento), filtrar com um funil de büchner ou uma unidade de filtração de vácuo, com placa porosa e filtro nº 141 seco e pesado, (em alternativa usar cadinho filtrante calcinado e tarado) adicionando água destilada a ferver até passarem 500 mL
- Recolher o filtrado num balão volumétrico de 1L e acertar.
- No fim deste processo, colocar o filtro com a biomassa numa caixa de Petri seca e tarada, deixar a biomassa a arrefecer e secar à temperatura ambiente.
- Seca na estufa a 105°C, deixar arrefecer e pesar ao mg para determinar o peso seco
- Cálculo do teor em extratáveis solúveis em água
- Guardar no excicador ou na estufa a 30°C para determinar:
- Humidade e cinza (1 g)
- Hemicelulose, celulose e lenhina (1 g)

Procedimento - sem extração de lípidos

- Usar material seco ao ar e moído com um crivo de 1mm;
- Secar a 105°C a biomassa triturada e filtros ou cadinhos filtrantes (estes últimos calcinados)
- Pesar os filtros ou cadinhos filtrantes frios
- Pesar $\pm 3,000$ g para um erlenmeyer de 1 L
- Colocar o frasco num banho-maria durante 1h, mantendo a água do banho na temperatura de ebulição;

- Após a extração (cozimento), filtrar com um funil de büchner ou uma unidade de filtração de vácuo, com placa porosa e filtro nº 141 seco e pesado, (em alternativa usar cadinho filtrante calcinado e tarado) adicionando água destilada a ferver até passarem 500 mL
- Recolher o filtrado num balão volumétrico de 1L e acertar.
- No fim deste processo, colocar o filtro com a biomassa numa caixa de Petri seca e tarada, deixar a biomassa a arrefecer e secar à temperatura ambiente.
- Secar na estufa a 105°C deixar arrefecer e pesar ao mg para determinar o peso seco
- Guardar na estufa a 30°C para determinar:
- Cinza (1 g)
- Hemicelulose, celulose e lenhina (restante massa)
- Cálculo do teor em extratáveis solúveis em água

Análise de solúveis

- Guardar o volume filtrado em pH ácido em frascos de plástico e conservar no frio para a análise de, metais (Na, K, Ca, Mg).

Método Van Soest (Extração e quantificação de fibras):

Extração com NDF

Método a aplicar a amostras previamente extraídas ou não.

Reagentes e soluções:

- ✓ NDF (Detergente Neutro) 2 L
- Diluir em água 32,72 g de EDTA +13,62 g de borato de sódio $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ num copo e a quente.
- Adicionar 60 g de sulfato de laurilo e sódio $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{O}_3\text{Na}$ + 20 ml de 2- etoxietanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
- Diluir 9,12 g de dissódio de hidrogenofosfato Na_2HPO_4 e aquecer até dissolver.
- Misturar as duas soluções num balão de diluição de 2 litros e perfazer com água destilada.
- Verificar que no funil o pH da solução se situa entre 6,9 e 7,1.
- ✓ Na_2SO_3

Procedimento

- Pesar 0,5-1,0 g da amostra pesada ao mg
- Colocar a amostra com ajuda de uma espátula num copo de 0,5 a 1L de forma alta
- Adicionar 100 ml de NDF (detergente neutro)
- Adicionar 0,5 g de Na_2SO_3
- Colocar um vidro de relógio no topo do copo para permitir condensação e refluxo
- Aquecer até a ebulição e manter durante 60 min
- Filtrar com o auxílio de um cadinho filtrante, calcinado e tarado
- Lavar duas vezes com água destilada quente, até não fazer espuma
- Lavar duas vezes com acetona
- Levar o cadinho filtrante à estufa a 100°C durante a noite ou durante 8 horas a 105°C
- Arrefecer os cadinhos num exsiccador e pesar
- Cálculo do teor em hemicelulose, celulose, lenhina e cinza

Hemicelulose

Método a aplicar a amostras previamente extraídas com NDF

Extração com ADF

- ✓ ADF (Detergente ácido) 1L
- Pesar 49,04 g de H_2SO_4 concentrado para um balão volumétrico de 1L e perfazer o volume com água destilada a 20°C .
- Verificar a normalidade titulando com NaOH 0,5 N. Adicionar 20 g de CTAB $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}$

Procedimento

- Transferir a amostra extraída com NDF, do cadinho filtrante para o copo de forma alta com ajuda de uma espátula
- Adicionar 100 ml de ADF

- Colocar um vidro de relógio no topo do copo para permitir o refluxo
- Aquecer até a ebulição e manter durante 60 minutos
- Filtrar com o auxílio do cadinho filtrante, usado para a filtração do NDF
- Lavar duas vezes com água destilada quente
- Lavar duas vezes com acetona
- Levar o cadinho filtrante à estufa a 100°C durante a noite ou durante 8 horas a 105°C
- Arrefecer o cadinho num exsicador e pesar ao mg
- Cálculo do teor em hemicelulose

Celulose

Determinação gravimétrica da celulose

Hidrólise com ácido sulfúrico 72%:

Método a aplicar a amostras previamente extraídas com ADF

Procedimento

- Colocar o cadinho com amostra extraída com ADF num pequeno copo em que o cadinho caiba à justa.
- Adicionar 25 ml de H₂SO₄ 72%, sobre a amostra e adicionar H₂SO₄ 72%, também no copo de forma a manter níveis iguais, dentro e fora do cadinho.
- Deixar a hidrolisar durante 3 horas (à temperatura ambiente (18-20°C))
- Filtrar removendo o ácido.
- Lavar duas vezes com água destilada quente de modo a remover o ácido sulfúrico
- Passar com acetona e remover os resíduos de ácido das paredes exteriores do cadinho
- Levar o cadinho filtrante à estufa a 100°C durante a noite ou durante 8 horas a 105°C
- Arrefecer os cadinhos num exsicador e pesar ao mg
- Cálculo do teor em celulose

Procedimento de incineração da lenhina

- Incinerar a amostra hidrolisada com H_2SO_4 72% e retida no cadinho a 500°C durante 3 horas.

Nota: elevar a temperatura gradualmente (durante 1h) até aos 500°C para não danificar o cadinho.

- Desligar a mufla e deixar arrefecer até 200°C antes de retirar o cadinho

- Retirar e arrefecer o cadinho num exsicador e pesar ao mg

- Cálculo do teor em lenhina

- Cálculo da cinza residual

2.Método enzimático

Hemicelulose

Método a aplicar a amostras, não extraídas, ou previamente extraídas com H_2O (cozedura), e/ou previamente extraídas com NDF (hemicelulose, celulose, lenhina e cinza).

Reagentes e soluções:

Hidrólise

- ✓ Tampão acetato (0,2 mol/l, pH5.5)

Dissolver 16,4 g de acetato de sódio num litro de água; Diluir 12g de ácido acético glacial num litro de água. Misturar 9ml de acetato com 1 ml de ácido acético.

Remoção de proteínas

- ✓ Sulfato de zinco (0.174 M):

Dissolver 5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL

- ✓ Hidróxido de bário (0.151 M)

Dissolver 4.75 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL. Proteger do CO_2 atmosférico

Reagente de cor

- ✓ Reagente de cobre

a) Juntar 23 g de tartrato de sódio de potássio, 24g de Na_2CO_3 , 16 g de NaHCO_3 e 144 g de NaSO_4 em 800 ml de água destilada.

b) Juntar 4 g de CuSO_4 em 200 ml de água

Juntar 4 partes da solução a) e uma parte da solução b)

✓ Arsenomolibdato

- Dissolver 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 450 ml de água, misturar cuidadosamente com 21 ml conc. H_2SO_4 e depois adicionar 3g Na_2HAsO_4 em 25 ml d e água.
- Incubar durante 24-48 horas a 37°C .

Padrão

✓ Xilose solução-padrão (2mmol / l)

- Dissolver 30 mg de xilose em água e perfazer até aos 100 ml.

Procedimento

- Dissolver resíduo de cozedura contendo 2 mg de hemicelulose em 2 mL de água quente
- Incubar a 37°C com 1 mL de hemicelulase + 1 mL de tampão acetato; manter em agitação constante com auxílio de de placas agitação e magneto de reduzidas dimensões
- Adicionar 1mL água + 2 mL de solução $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + 2 ml de solução ZnSO_4
- Agitar bem e centrifugar
- Recolher 2 mL de sobrenadante e adicionar 2 mL de reagente de cobre
- Incubar num banho de água a ferver por 10 minutos e arrefecer
- Adicionar o reagente de arsenomolibdato e agitar vigorosamente até dissolver o óxido cuproso
- Adicionar lentamente 19 mL de água agitando suavemente
- Medir a absorvância a 520 nm; a cor é estável algumas horas
- Preparar um branco com água e padrões de xilose (0.5, 1, 1,5 e 2 mL de solução padrão com 2 mmol/L em 2mL

Na Tabela A.1 encontra-se o procedimento da hidrólise enzimática da hemicelulose.

Tabela A.1- Procedimento da hidrólise enzimática da hemicelulose

Hidrólise enzimática		
Adicionar aos tubos		Concentração da mistura na incubação
Amostra de celulose	2-200 mg	Equivalente de glucose 2,22-222 mmol/l
Tampão acetato	1 ml	
Solução de celulose	1-4 ml	
Água	5 ml	
Fechar os tubos, incubar a 37°C durante 48 horas, filtrar a 6000 g durante 20 minutos à temperatura ambiente e remover o sobrenadante		

Na Tabela A.2 encontra-se representado o método colorimétrico para a hemicelulose.

Tabela A.2 – Método colorimétrico (para açúcares redutores) com xilose

Pipitar sucessivamente para os tubos	Amostra	Branco 1	Branco 2	Padrões	Concentração
Sobrenadante da incubação	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	-	5-250 mg/l
Solução de xilose	-	-	-	0 - 2,0 ml	
Água	-	-	-	2,0 - 0 ml	
Reagente de cobre	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	5,5 mmol/l
Misturar, fechar os tubos e colocar num banho de água em ebulição durante 10 minutos, arrefecer					
Arsenomobilidadto	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	
Agitar suavemente até dissolver o óxido cuproso					
Água	19,0 ml	19,0 ml	19,0 ml	19,0 ml	
Misturar completamente e permitir que a evolução do CO ₂ seja completada, ler a absorvância					

Celulose

Reagente e soluções:

✓ 1N H₂SO₄

✓ Tampão acetato (0,2 mol/l pH 4,8)

a) Diluir 12g ácido acético frio com 1l de água.

b) Dissolver 16,4 g de acetato de sódio num litro de água.

Misturar 20 ml de ácido acético (1a) com 30 ml de solução de acetato de sódio (1b).

✓ Celulase (ca. 20 000 U/l), pH 4,8)

Reagente de cor

✓ Reagente de cobre

a) Juntar 23 g de tartarato de sódio de potássio, 24g de Na₂CO₃, 16 g de NaHCO₃ e 144 g de NaSO₄ em 800 ml de água destilada.

b) Juntar 4 g de CuSO₄ em 200 ml de água

Juntar 4 partes da solução a) e uma parte da solução b)

✓ Arsenomobilidato

- Dissolver 25 g (NH₄) Mo₇O₂₄.4H₂O em 450 ml de água, misturar cuidadosamente com 21 ml conc. H₂SO₄ e depois adicionar 3g Na₂HAsO₄ em 25 ml d e água.

- Incubar durante 24-48 horas a 37°C.

Para uma maior precisão preparar diariamente, manter a temperatura ambiente, até ser transferido para um banho de água 37 °C a cerca de 1 h antes de usar.

✓ Solução de glucose

a) Diluir 100 mg de glucose em 80 ml de água (solução stock, 6,94 mmol/l)

b) Diluir 1 ml da solução stock em 25ml de água

Procedimento

- Colocar 200 mg de amostra moída com diâmetro inferior a 4,00 mm

- Adicionar 4 mL de tampão de acetato + 4 mL celulase e incubar durante 48 horas a 37°C numa estufa e manter com agitação constante com auxilio de placa de agitação e magneto de reduzidas dimensões

- Centrifugar durante 20 minutos

- Recolher 2 mL de sobrenadante e adicionar 2 mL de reagente de cobre

- Incubar num banho de água a ferver por 10 minutos e arrefecer

- Adicionar o reagente de arsenomolibdato e agitar vigorosamente até dissolver o óxido cuproso
- Adicionar lentamente 19 mL de água agitando suavemente
- Medir a absorvância a 520 nm; a cor é estável algumas horas
- Preparar um branco com água e padrões de xilose (0,5, 1, 1,5 e 2 mL de solução padrão com 2 mmol/L em 2mL

Na Tabela A.2 encontra-se descrito resumidamente procedimento de incubação e desproteinização para a celulose.

Tabela A.2 – Procedimento de incubação e desproteinização da celulose

Incubação e desproteinização				
	Adicionar aos tubos			Concentração da mistura na incubação
	Amostra	Branco 1	Branco 2	
Amostra (pentosana)	0,03 -1,5 mg	-	0,03 -1,5 mg	0,03-1,5 mg /ml (100 mmol/L)
Tampão acetato	0,5 ml	0,5 ml	0 ml	100 mmol/l
Solução de enzima celulase	0,5ml	0,5ml	0 ml	3kU/l
Água	-	-	1ml	
Tapar os tubos e incubar a 37°C durante 18 horas com agitação ocasional				
Água	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml	
Ba (OH) ₂	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	
ZnSO ₄	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	
Misturar complemento e centrifugar ou filtrar				

Na Tabela A.3 encontra-se o procedimento do método colorimétrico para a determinação da celulose.

Tabela A.3 - Método colorimétrico (para açúcares redutores) com glucose

Reação de cor						
Pipitar sucessivamente para os tubos	Amostra	Branco 1	Branco 2	Padrões		Concentração
Sobrenadante da incubação	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	-		5-250 mg/l
Solução de glusose	-	-	-	0 - 2,0 ml		
Água	-	-	-	2,0 - 0 ml		
Reagente de cobre	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml		5,5 mmol/l
Misturar, fechar os tubos e colocar num banho de água em ebulição durante 10 minutos, arrefecer						
Arsenomobilidadto	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	13 mmol/l
Agitar suavemente até dissolver o óxido cuproso						
Água	19,0 ml	19,0 ml	19,0 ml	19,0 ml	19,0 ml	
Misturar completamente e permitir que a evolução do CO ₂ seja completada, ler a absorvância						

3.Determinação do Azoto Orgânico (Tecator, 1987)

Preparação da amostra, padrão e branco

Num tubo de digestão de 250 mL, colocar as quantidades referenciadas na Tabela A.4:

Tabela A.4 – Quantidades necessárias para a preparação do tubo de digestão

Amostra	Padrão	Branco
1 g (bs) sólido-fração orgânica	0,2 g Ácido glutâmico	1 g glucose
	1 Kjeltab (3,5 g K ₂ SO ₄ + 0,4 g CuSO ₄)	
	10 mL H ₂ SO ₄	

Digestão

-Depois de adicionar cuidadosamente a Kjeltab e o ácido sulfúrico, levar a digerir a 420°C (com extração de vapores) até o conteúdo no interior dos tubos ficar translúcido (aproximadamente 1h30 min).

-Destilação ($[N_{org}] > 20 \text{ mg L}^{-1}$)

-Diluir cada uma das soluções digeridas com 50 mL de água destilada.

-Adicionar 5 mL de solução de tiosulfato de sódio.

-Colocar o tubo no destilador Kjeltex e adicionar 50 mL de NaOH a 35% de modo a obter um pH > 11,0.

-Recolher o destilado num Erlenmeyer de 250 mL, contendo 25 mL de solução absorvente de ácido bórico a 4%.

-Dar por concluída a destilação quando o volume de solução no Erlenmeyer atingir aproximadamente 125 mL.

Determinação da concentração de azoto de Kjeldhal nas soluções provenientes da destilação

-Titular cada uma das soluções provenientes da destilação com a solução aferida de H_2SO_4 ($\approx 0,02\text{N}$) até atingir a cor lavanda.

1. Método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica: Sódio, Potássio, cálcio e Magnésio

Material de Laboratório:

- Espectrofotómetro de absorção/emissão atômica.

- Lâmpadas de Na ($\lambda = 589,0 \text{ nm}$), Mg ($\lambda = 285,2 \text{ nm}$) e Ca ($\lambda = 422,7 \text{ nm}$).

-Balões volumétricos, funil de vidro, pipetas volumétricas e graduadas. Evitar sempre que possível a utilização do material durante muito tempo

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.

- Água destilada para lavagem do material de laboratório.

- Água acidificada para preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para metais: 1,5 mL HNO₃/L água bidestilada.
- Solução stock de Ca (50 ppm).
- Solução stock de Mg (5 ppm).
- Solução stock de Na (100 ppm).
- Solução stock de K (100 ppm).
- Solução de lantânio 25,0 g/L: num balão volumétrico de 1 L adicionar 58,65 g de La₂O₃, 250 mL de ácido clorídrico concentrado e água bidestilada até perfazer o volume de 1L. O ácido deve ser adicionado lentamente sobre o óxido de lantânio até este se dissolver completamente

Preparação da solução intermédia:

- Preparação de uma solução intermédia com os volumes pipetados de acordo com o que se encontra na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Preparação da solução intermédia

Solução intermédia	Concentração [mg/l]	Volume Pipetado [200mL]
Na	100	20
K	100	20
Ca	50	10
Mg	5	1

- Preparar uma gama de padrões com a solução intermédia de 20mL, utilizando água acidificada para perfazer o volume dos balões. Na Tabela A.6 pode-se observar os volumes pipetados e concentrações dos respetivos padrões.

Tabela A.6 – Preparação dos padrões

		Padrões					
Balão nº		1	2	3	4	5	6
Volume Pipetado [mL]		0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,1
Volume Final [mL]		10	10	10	10	10	10
Concentração [mg/L]	Na	0	2	4	6	8	10
	K	0	2	4	6	8	10
	Ca	0	1	2	3	4	5
	Mg	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

- Adicionar 2 mL de lantânio por cada 20 mL de amostra.
- Efetuar a otimização da leitura no espectrofotômetro através dos padrões de ajuste.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atômica, para o Ca a um comprimento de onda de 422,7 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atômica, para o Mg a um comprimento de onda de 285,2 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atômica, para o Na a um comprimento de onda de 589,0 nm.
- Proceder à leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de emissão atômica, para o K a um comprimento de onda de 766,5 nm.

NOTA: Efetuar as diluições necessárias com água acidificada, caso a leitura nas amostras ultrapasse a absorvância lida no padrão de maior concentração.

Cálculo:

- Cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – concentração do metal na amostra [mg/L]

y – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida

b – valor da ordenada na origem da reta de calibração

a – declive da reta de calibração

Caso a correlação se aproxime num polinómio de segundo grau, então o cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L, é com base na seguinte equação de calibração com eixos trocados para facilitar o cálculo:

$$y = p_3 \times x^2 + p_2 + p_1$$

Onde:

y – concentração do metal na amostra [mg/L]

x – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida

pi – coeficientes do polinómio de calibração i = 1, 2 e 3

ANEXO B

Na Figura B.1 encontra-se representada graficamente a evolução do CO₂ ao longo do tempo.

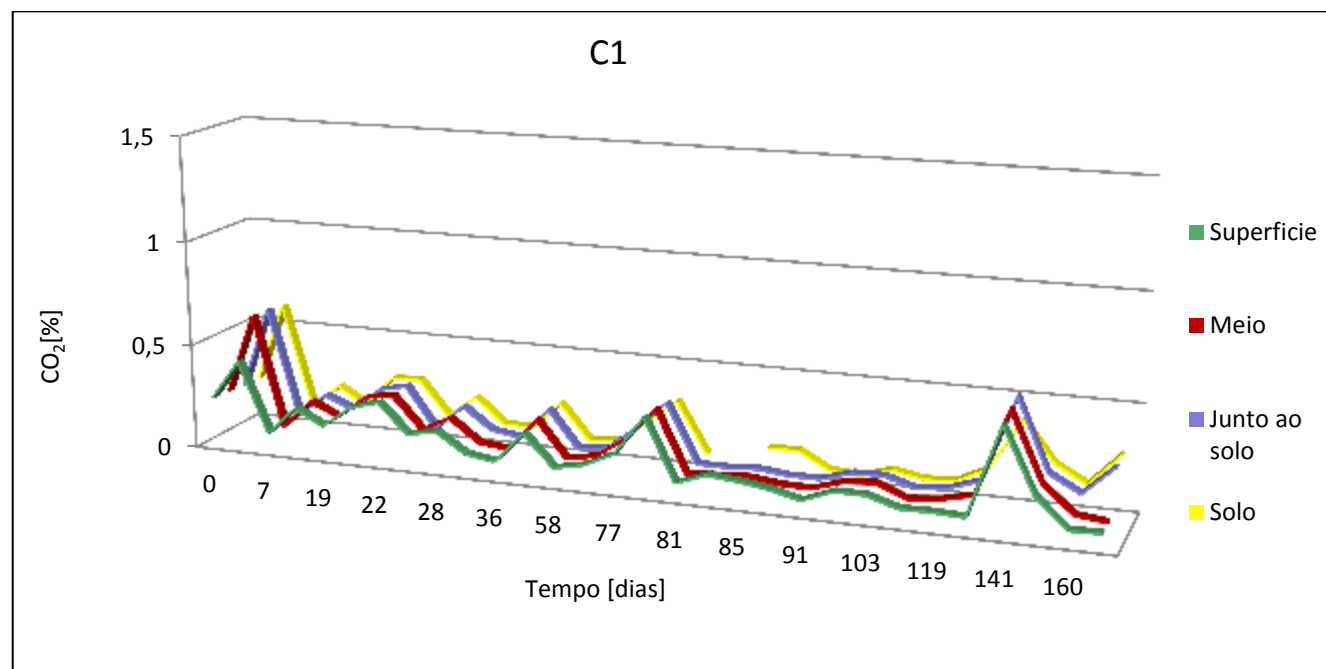


Figura B.1 – Evolução de CO₂ ao longo do tempo no compostor 1

Na Figura B.2 encontra-se apresentada a evolução do CO₂ no compostor 1 e compostor 2.

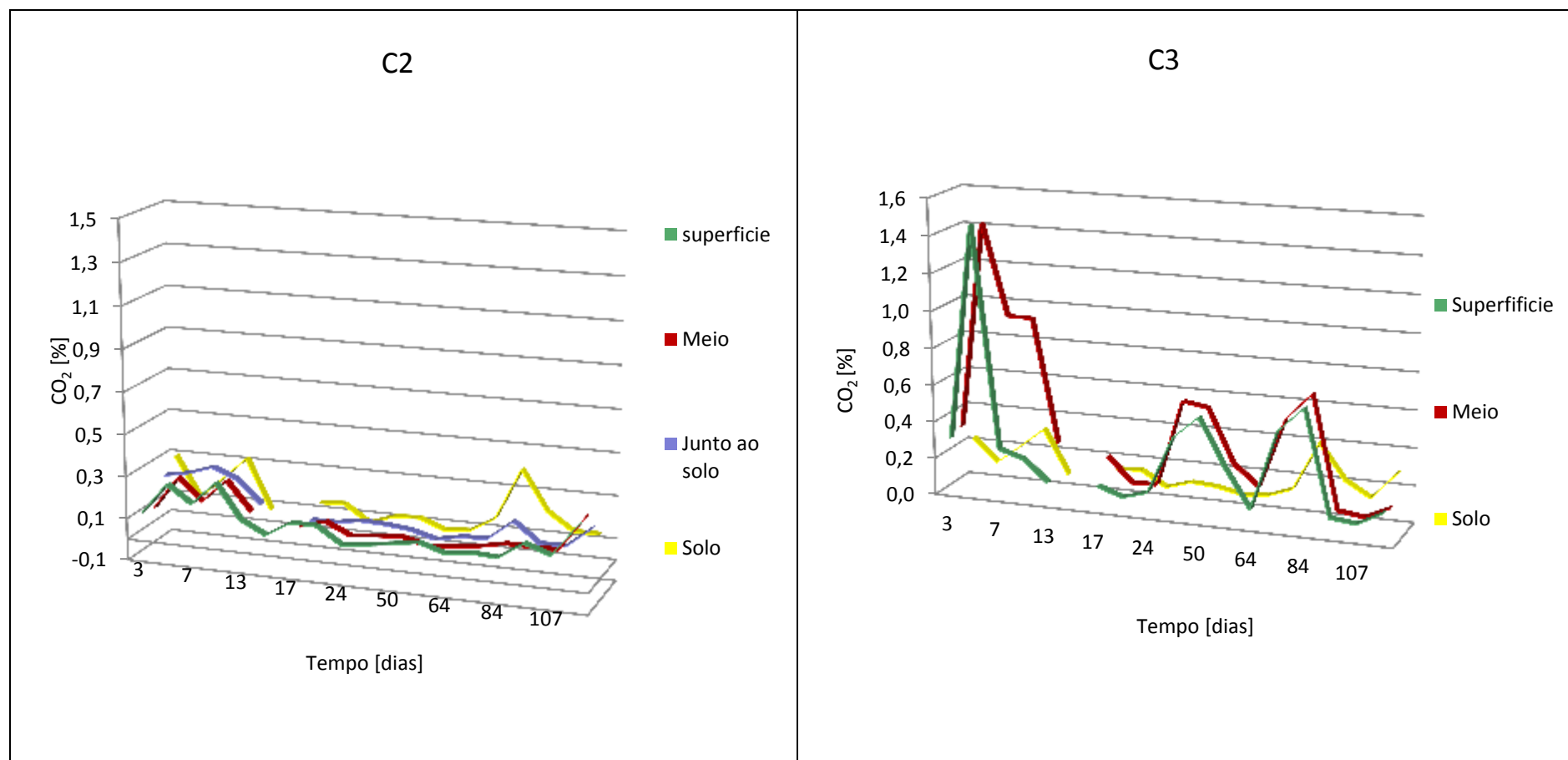


Figura B.2 – Evolução do CO₂ no compostor 1 e compostor 2 ao longo do tempo

Na Figura B.3 encontra-se apresentada graficamente a precipitação ocorrida ao longo do tempo de operação dos compostores.

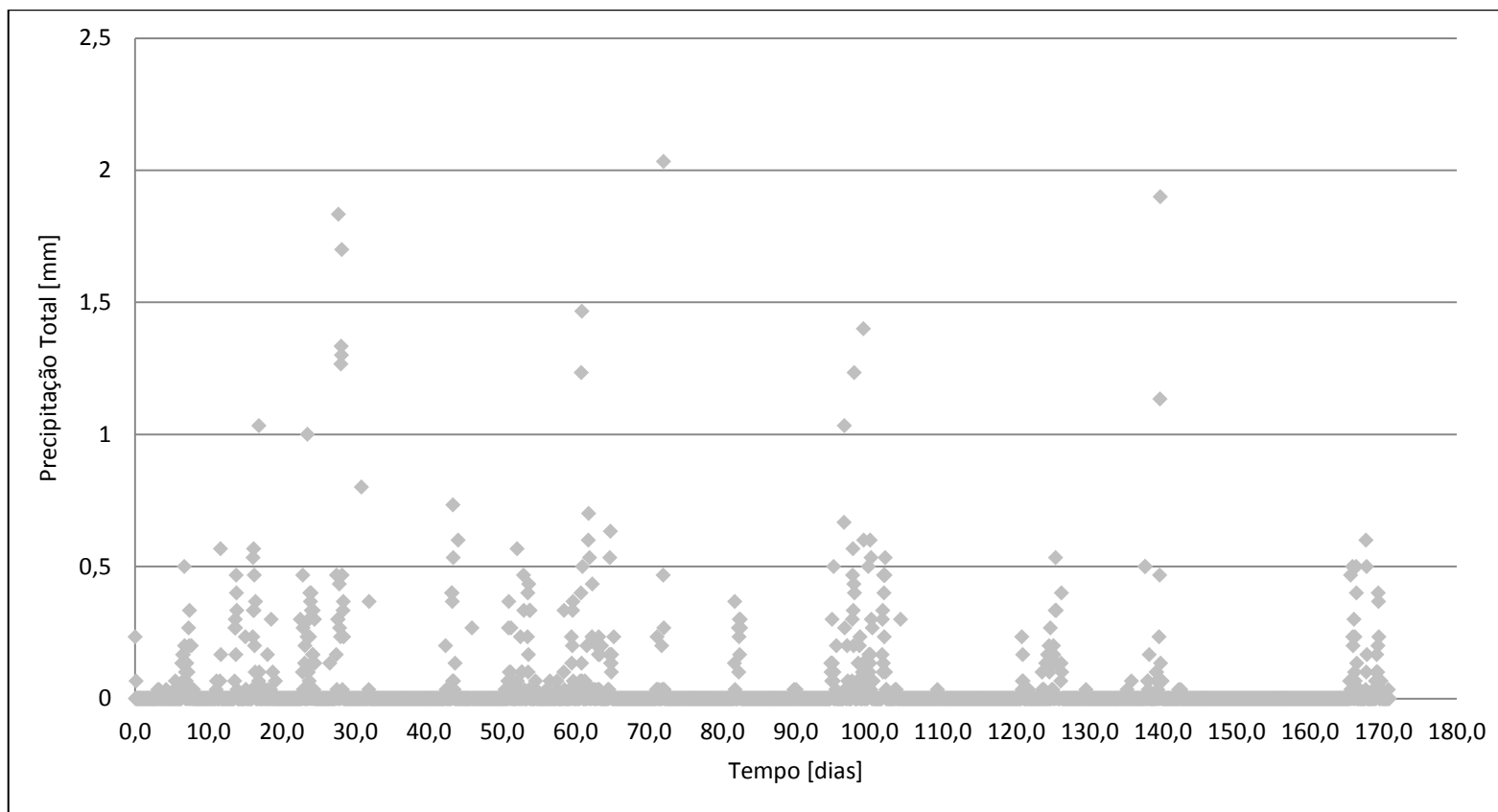


Figura B.3 – Precipitação ocorrida durante o tempo de operação dos compostores